



Funcionalización de micas de alta carga expansibles para la adsorción de metales pesados

Memoria presentada por:

Francisco Javier Osuna Barroso

para aspirar al título de doctor

Directora

Dra. María Dolores Alba Carranza

Codirectora

Dra. Esperanza Pavón González

Departamento de Química Inorgánica

Universidad de Sevilla

Instituto de Materiales de Sevilla

CSIC-US

Sevilla, septiembre de 2019

AGRADECIMIENTOS

Parecía que nunca iba a llegar este momento, pero así ha sido, con este documento se acaba esa etapa llamada Tesis Doctoral y me gustaría aprovechar este espacio para agradecer a todas las personas que han hecho posible realizar este proyecto.

En primer lugar, quiero agradecer a la Junta de Andalucía por concederme la beca predoctoral sin la cual no se podría haber llevado a cabo este proyecto.

A todo el personal de Caracterización Funcional, Laboratorio de Rayos X y Microanálisis del CITIUS, así como al Servicio Central de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Córdoba por toda la ayuda prestada para la caracterización de todas mis muestras.

Quiero dar las gracias a mis dos directoras, en primer lugar, a María Dolores de quien he aprendido tanto y más que me queda aún por aprender de ella. También por atreverse a acogerme en su grupo de trabajo desde el proyecto fin de carrera y ofrecerme la oportunidad de realizar esta Tesis Doctoral con ella. Y como no, por tener cada mañana una sonrisa. También a mi otra querida directora, Espe, por embarcarse en este proyecto cuando aún estaba en la otra punta del mundo y por enseñarme tanto en tan poco tiempo. Gracias a las dos por todos los consejos y lecciones que me habéis dado con la mayor de las paciencias.

Gracias a Jesús Benítez por estar siempre dispuesto a ayudar en cualquier momento.

A Rosa Torres y Mariela García, por acogerme en su grupo de trabajo como si fuera uno más. A todos los integrantes del CIEMAT de La Plata por hacer de Argentina mi segunda casa: Manu, Facu, Cesar, a las Flores (Yarza, Serra, H), Sofi, Luciana, Martiniano, Lucas, Leonel, Gustavo (en especial por ese gran *locro*), Ramiro, Mati y un largo etcétera. Aprovecho para agradecer de forma especial a Emi el acogerme en su casa y ser mi compañera de viajes haciendo que mi estancia en Argentina no pudiera ser mejor.

Como no puede ser de otra forma, tengo que dar las gracias a mis compañeros de fatiga desde el máster. Dani, con el que he salvado y destruido el mundo a partes iguales cada mañana. Mariano, por tantas conversaciones “no tan banales” pero si absurdas que tantos buenos momentos han creado. Victoria y Jose, y esas conversaciones exprés por los pasillos o en el comedor que, al fin y al cabo, te alegraban el día.

No me olvido de los compañeros que, en algún momento u otro, han compartido conmigo el día a día en el laboratorio. Miguel, gracias por todas esas historias locas que amenizaban las mañanas, aunque tus mañanas empezaban a la 13.00, y por tantas otras que me has dejado para contar y recordar. A Paula, mi compañera de laboratorio y de música de la que tanto he aprendido y que siempre estaba dispuesta a ayudar con lo que fuera. A mi Rosa Ibis, a pesar de querer conquistar mi terreno con todos los medios posibles, gracias por invitarme a tu tierra donde tan bien estuvimos, por cada risa que hemos echado en el laboratorio, que no son pocas, y por intentar enseñarme cubano.

Gracias a todos y cada uno de mis amigos, porque, aunque no hayáis estado codo con codo conmigo en la realización de esta Tesis, sin vosotros todo se hubiera hecho mucho más cuesta arriba. En especial quiero agradecer a Marta Egea por su gran corrección “puntillosa” de la tesis.

A mi familia que siempre me ha dado todo sin pedir nada a cambio y sin los cuales no sería la persona que soy ahora mismo.

A Víctor porque, aunque aún no te das cuentas, me has hecho la persona más afortunada del planeta.

A Vicky, quien con la mayor de las paciencias me ha aguantado durante este camino y por querer seguir recorriéndolo junto a mí.

A mi hijo Víctor,

*Por enseñarme que una simple
sonrisa te puede cambiar el día.*

ABREVIATURAS

A_c	Área que ocupa un catión
A_e	Área equivalente del espacio interlaminar
ATD	Análisis térmico diferencial
C_{ads}	Concentración adsorbida
C_{des}	Concentración desorbida
C_{eq}	Concentración en el equilibrio
C_i	Concentración inicial
CEC	Capacidad de intercambio catiónico
$D_{50\%}$	Diámetro medio
DRX	Difracción de rayos X
EA	Etilamonio
EDX	Espectroscopía de energía de dispersión de rayos X
FRX	Fluorescencia de rayos X
ICP-MS	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente
IR-FT	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
K_d	Constante de reparto
MEA	Mercaptoetilamonio
pzc	Punto de carga cero
RMN	Resonancia magnética nuclear de estado sólido
SEM	Microscopia electrónica de barrido
TG	Termogravimetría
TSSA	Área superficial específica total

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.3. Definición de metal pesado.....	4
1.4. Efectos nocivos de los metales pesados en el medio ambiente y la salud	6
1.5. Legislación aplicable.....	10
1.6. Bibliografía.....	16
2. ANTECEDENTES.....	19
2.1. Procesos para la eliminación de metales pesados.....	21
2.2. Empleo de los minerales de la arcilla en la eliminación de metales pesados.....	25
2.3. Bibliografía.....	29
3. OBJETIVOS.....	31
4. HIPÓTESIS Y METODOLOGÍA.....	35
5. MATERIALES Y MÉTODOS.....	39
5.1. Materiales.....	41
5.1.1. Síntesis Na-M-n.....	41
5.1.2. Funcionalización de las Na-M-n (n=2 y 4).....	43
5.2. Procedimiento de adsorción de metales pesados.....	45
5.2.1. Reacción de intercambio catiónico	46
5.2.2. Adsorción de metales pesados.....	47
5.2.3. Isotermas de adsorción.....	48
5.3. Viabilidad de escalado de síntesis Na-M-n a escala planta piloto.	48
5.3.1. Efecto de la estequiometría.....	49
5.3.2. Efecto de la molienda.....	49
5.3.3. Naturaleza de los reactivos	49
5.3.4. Efecto del pocillo.....	50
5.3.5. Efecto del lavado.....	51
5.4. Caracterización de líquidos.....	51
5.4.1. Propiedades electroquímicas	51

5.4.2. Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).....	51
5.5. Caracterización de sólidos.....	52
5.5.1. Área superficial total (TSSA)	53
5.5.2. Área superficial por adsorción de nitrógeno	53
5.5.3. Potencial Zeta.....	53
5.5.4. Distribución de tamaño de partículas.....	54
5.5.5. Análisis termogravimétrico diferencial y termogravimetría (ATD/TG)	54
5.5.6. Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).....	54
5.5.7. Difracción de rayos X (DRX).....	55
5.5.8. Microscopía electrónica de barrido/espectroscopía de energía de dispersión de rayos X (SEM/EDX)	55
5.5.9. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (IR-FT).....	55
5.5.10. Resonancia magnética nuclear de estado sólido (RMN).....	56
5.5.11. Fluorescencia de rayos X (FRX)	56
5.6. Bibliografía.....	57
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	59
6.1. Funcionalización de las Micas.....	63
6.1.1. Micas funcionalizadas con etilamonio.	63
6.1.2. Micas funcionalizadas con mercaptoetilamonio.	72
6.1.3. Conclusiones.....	78
6.1.4. Bibliografía.....	79
6.1.5. ANEXOS.....	82
6.2. Capacidad de adsorción de metales pesados.....	85
6.2.1. Reacción de intercambio catiónico.	86
6.2.2. Capacidad de adsorción de metales pesados con un solo componente.....	103
6.2.3. Capacidad de adsorción de metales pesados con dos y tres componentes.....	125
6.2.4. Isotermas de adsorción de metales pesados.....	148
6.2.5. Bibliografía.....	166
6.2.6. ANEXOS.....	170

6.3. Viabilidad de escalado de síntesis a escala planta piloto.....	189
6.3.1. Efecto de la estequiometría.....	191
6.3.2. Efecto de la molienda.....	193
6.3.3. Naturaleza de los reactivos	195
6.3.4. Efecto del pocillo.....	204
6.3.5. Efecto del lavado.....	210
6.3.6. Propuesta de síntesis masiva.....	212
6.3.7. Conclusiones.....	215
6.3.8. Bibliografía.....	217
6.3.9. ANEXOS.....	219
7. CONCLUSIONES FINALES	221
8. DIFUSIÓN DE LOS RESULTADOS	225

1. INTRODUCCIÓN

Desde la segunda mitad del siglo XX se ha producido un incremento significativo en los niveles de contaminación ambiental, causado, en gran medida, por el desarrollo científico y tecnológico de los últimos siglos. Ello ha obligado a reconocer la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías para el control de la contaminación y asegurar la salud y longevidad tanto del ser humano como de los ecosistemas.

De hecho, el 25 de septiembre de 2015, 193 países, entre los que se encuentra España, se comprometieron con los 17 objetivos de Desarrollo Sostenible de las Naciones Unidas y su cumplimiento para el año 2030. Este acuerdo, denominado “Transformar nuestro mundo: la agenda 2030 para el desarrollo sostenible”, es un plan de acción a favor de las personas, el planeta y la prosperidad e incluye entre sus objetivos reducir el número de muertes y enfermedades causadas por la polución y la contaminación del aire, el agua y el suelo (objetivo 3.9) y reducir la contaminación del agua, eliminando el vertimiento y minimizando la emisión de productos químicos y materiales peligrosos (objetivo 6.3).

Entre los numerosos agentes contaminantes preocupa especialmente la contaminación por metales pesados ya que no son ni química ni biológicamente biodegradables.¹ Además, concentraciones de metales pesados tan pequeñas como para no ser perceptibles, entrañan graves problemas para la salud y el medioambiente.

La contaminación por metales pesados puede tener un origen natural procedente de actividad volcánica o de la lixiviación de mineralizaciones. Pero ésta carece de importancia al compararla con la producida por la acción humana, ya sea debida a actividades industriales, mineras y agrícolas y/o a los residuos sólidos urbanos.²

En esta Tesis Doctoral se va a analizar el potencial uso de un nuevo material de diseño para la remediación de aguas contaminadas con metal pesado.

1.1. Definición de metal pesado

Hay discrepancia sobre la definición del término “metal pesado” y, por el momento, no se dispone de una definición oficial aceptada, ni de una lista de referencia de los elementos considerados como “metales pesados”. Las características principales que se han venido usando para definir los metales pesados son la densidad, el peso atómico y el número atómico.³ En la Tabla 1.1.1⁴⁻¹⁹ se hace un resumen de algunas definiciones de “metal pesado” según estas características. La expresión “metal pesado” también se emplea para hacer referencia al carácter tóxico del elemento.²⁰

En esta Tesis se va a trabajar con tres metales pesados: plomo (Pb), cadmio (Cd) y mercurio (Hg), que se clasifican como tales por su densidad, peso atómico y número atómico. Además, los tres metales pesados poseen una alta toxicidad y se les atribuye la capacidad de causar cáncer, daño renal, efectos nocivos en el desarrollo humano e incluso la muerte en algunos casos de altas exposiciones. Por todo esto, y como se expondrá en el capítulo 1.3, tanto la legislación nacional como europea los trata como “sustancias prioritarias a controlar”.

Tabla 1.1.1. Resumen de definición de “metal pesado” según distintas propiedades.

PROPIEDAD	DEFINICIÓN	REFERENCIA
DENSIDAD	Densidad mayor de 4 g/cm ³ .	Van Nostrand. International Encyclopedia of Chemical Science (1964). R. Grant and C. Grant (Eds.). Grant and Hackh's Chemical Dictionary, McGraw-Hill (1987).
	Densidad mayor de 4,5 g/cm ³ .	Streit (1994).
	Densidad mayor de 5 g/cm ³ .	Concise Encyclopedia of Biochemistry (1983). Lozet y Mathie (1991). Academic Press Dictionary of Science and Technology (1992).
	Densidad mayor de 6 g/cm ³ .	Thornton (1995). Davies (1987).
	Densidad mayor de 7 g/cm ³ .	Bjerrum (1936).
PESO ATÓMICO	Peso atómico mayor que el del sodio (23) que forman jabones con ácidos grasos.	Hawley's Condensed Chemical Dictionary (1993).
	Peso atómico relativamente alto, tales como cadmio, estaño, mercurio y plomo.	Kemp (1998). Hunt (1999).
	Elevado peso atómico, que pueden dañar a los seres vivos y tienden a acumularse en la cadena alimentaria, tales como cadmio, mercurio y plomo.	Longman Dictionary of Environmental Science (1998).
NÚMERO ATÓMICO	Cualquier metal con número atómico mayor que el del calcio (20).	Venugopal y Luckey (1975). Phipps (1976).
	Cualquier elemento con número atómico entre 21 y 92.	Lyman (1995).

1.2. Efectos nocivos de los metales pesados en el medio ambiente y la salud

Hoy en día, la contaminación del agua por metales pesados genera un gran riesgo para la salud y la seguridad alimentaria.²¹ Debido a que los metales pesados pueden pasar fácilmente de la atmósfera a las fuentes hídricas y a que no existen vías naturales para su eliminación, los metales pesados se acumulan redistribuyéndose en el medio natural e introduciéndose en la cadena alimentaria. Debido a la bioacumulación^a y a la bioampliación^b, los niveles de metales pesados en alimentos pueden llegar a ser tóxicos para los seres vivos, produciendo graves problema de salud tanto a los seres humanos como a los animales (Figura 1.2.1).^{1, 21} De hecho, estudios recientes han demostrado la presencia de mercurio, arsénico, plomo, cadmio, zinc, níquel y cromo en ciertas verduras y hortalizas, tanto en campos abiertos cercanos a un incinerador de desechos domésticos como en invernaderos.²²⁻²³ También se han encontrado estos metales pesados en diferentes concentraciones en peces, animales de granja e incluso en la leche.²³⁻²⁴

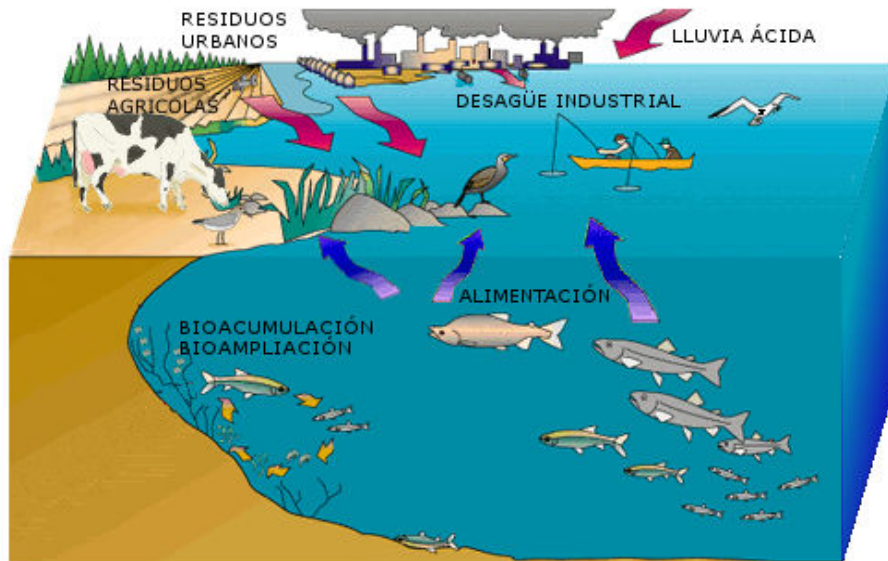


Figura 1.2.1. Esquema del ciclo de los metales pesados

^a Proceso de acumulación de sustancias químicas en organismos vivos hasta alcanzar concentraciones mayores que las existentes en el medio ambiente.

^b Proceso por el cual aumenta la concentración de sustancias químicas en los organismos que están en niveles más altos de la cadena trófica al ingerir y acumular los contaminantes de sus presas.

Las afecciones producidas en el organismo por la presencia de metales pesados dependen del tipo de metal. A continuación, se exponen los riesgos para la salud de plomo, cadmio y mercurio, los tres metales pesados con los que se ha trabajado en esta Tesis Doctoral.

Plomo

El plomo es un metal conocido desde la antigüedad y ampliamente utilizado desde entonces debido a su resistencia a la corrosión, ductilidad, maleabilidad y facilidad para formar aleaciones. Se ha empleado en la fabricación de medallones, balas, cañones, fuentes, pigmentos y más recientemente en tuberías. Actualmente, sus usos principales son como armamento, protector ante la radiación y en las baterías ácidas de plomo.

La adsorción de este metal se puede realizar por inhalación, ingestión y a través de la piel.²⁵ Los lactantes, los niños de hasta 6 años y las mujeres embarazadas son las personas más vulnerables a sus efectos. Además, puede producirse transferencia de plomo a través de la placenta a partir de la duodécima semana de gestación, pudiendo tener efectos negativos en el desarrollo mental.²⁶ Los niños de corta edad absorben 4 o 5 veces más plomo que los adultos y la semivida biológica de este metal puede ser considerablemente más larga en los niños que en los adultos.²⁶

El plomo es una sustancia que se acumula en el esqueleto y afecta al metabolismo del calcio, tanto directamente como por interferencia con el metabolismo de la vitamina D. Además, afecta tanto al sistema nervioso central como al periférico. Ensayos clínicos han demostrado que una exposición a altas concentraciones de compuestos de plomo en los alimentos produce tumores renales en animales de experimentación.²⁶

No solo la industria produce contaminación por plomo, tres meses después del incendio de la catedral de Notre-Damme, se han realizado informes que alertan de envenenamiento por plomo. Los lugares limítrofes a la catedral presentan niveles entre 500 y 800 veces superior a los permitidos ya que el techo y la torre del edificio estaban revestidos de cientos de toneladas de este metal. Esto ha provocado el cierre

indefinido de dos escuelas infantiles y la interrupción de todo tipo de trabajo en la reconstrucción de la catedral.²⁷

Cadmio

El cadmio es un metal descubierto en 1817 y aunque tanto en su forma elemental como sus compuestos derivados son tóxicos, se utilizó como medicamento a principios del siglo XX.²⁸ El uso industrial del cadmio comenzó en la década de los años treinta y cuarenta del siglo pasado, siendo sus aplicaciones principales el revestimiento del hierro y el acero para prevenir la corrosión. Actualmente, este metal se emplea en la industria del acero y de los plásticos, siendo también un componente muy utilizado en baterías domésticas e industriales.

Los mecanismos por los que el cadmio ingresa habitualmente en el organismo son por vía respiratoria o por vía oral, siendo también posible la absorción percutánea, aunque solo tiene importancia en caso de producirse un contacto prolongado con disoluciones concentradas.²⁹ Una vez en el organismo, éste se transporta a la sangre y se concentra en el hígado y el riñón, acumulándose y produciendo daños irreversibles en estos órganos aún a concentraciones reducidas. Asimismo, posee una semivida biológica en el ser humano prolongada, de 10 a 35 años. Por último, hay pruebas de que el cadmio es cancerígeno por inhalación.^{26, 30}

Recientemente se han producido varias catástrofes medioambientales derivadas de la acción humana en las que se ha constatado una alta contaminación en cadmio. En 2012, en la región china de Guangxi, un vertido de la empresa minera Jinhe Mining Co. en un río que abastecía a 3,7 millones de personas, elevó los niveles de cadmio cinco veces por encima de los valores permitidos en el agua.³¹ En nuestro país, la rotura de la presa de Aznalcollar en Andalucía produjo el vertido de aguas provenientes de una empresa minera que contenía, entre otros, cadmio y plomo. La fauna subacuática desapareció bajo los lodos debido a la falta de oxígeno y a la elevada cantidad de sólidos en suspensión: los peces y cangrejos fueron los principales afectados. Aparecieron 37,4 toneladas de peces muertos y 170 kilos de cangrejo rojo, entre otros. Los mamíferos y las aves que pudieron huir lo hicieron, pero se vieron gravemente afectados nidos y puestas de varias colonias, entre ellas las de cerceta pardilla o garza imperial, especies protegidas por su vulnerabilidad.³²

Mercurio

El mercurio es uno de los primeros metales de los que se tienen referencia y cuya utilización se remonta a la antigüedad, habiéndose encontrado restos de este metal en tumbas en Egipto que datan del 1500 a.C. La mina de mercurio de Almadén (Ciudad Real, España) ha sido la fuente principal de este metal desde que abrió hace 2500 años hasta que en el siglo XIX se encontraron nuevos depósitos.

Actualmente, el mercurio se utiliza en la producción electrolítica de cloro, electrodomésticos, amalgamas dentales, baterías, luces fluorescentes, producción de fieltro, termómetros y barómetros.^{26, 33}

Las principales vías de exposición a este metal son la ingesta de pescado y marisco contaminados y, para ciertos trabajadores, la inhalación de vapores de mercurio desprendidos en procesos industriales.²⁶ Los efectos tóxicos del mercurio tras exposiciones breves o prolongadas afectan principalmente a los riñones. La toxicidad aguda por vía oral produce principalmente colitis y gastritis hemorrágicas, aunque las lesiones fundamentales son renales. Además, se ha comprobado que compuestos de mercurio, como el cloruro de mercurio (II), pueden aumentar la incidencia de algunos tumores benignos y pueden poseer una actividad genotóxica^c débil sin causar mutaciones puntuales.²⁶

Según el documento de “Conservación y uso sostenible de ecosistemas para la provisión de servicios ecosistémicos” del Ministerio del Ambiente del Gobierno de Perú publicado en 2017, se calcula que en los últimos 20 años más de 3000 toneladas de mercurio se han arrojado a los ríos amazónicos debido a actividades mineras para obtener oro. Esta contaminación afecta a los organismos acuáticos y a las poblaciones humanas, que consumen el agua y el pescado. El periódico británico *The Guardian* realizó un reportaje en el que indicaba que el 78 % del pueblo indígena nahua, que vive en la comunidad nativa Santa Rosa de Serjali, tiene altos niveles de mercurio en sangre.³⁴

^c Capacidad de alterar la información genética celular.

Un ejemplo de la gran toxicidad de este metal es la enfermedad de Minamata, su nombre proviene de la ciudad japonesa de Minamata donde una empresa que producía acetaldehído para la fabricación de plástico requería de mercurio como catalizador. Este mercurio se vertía al mar donde parte de este metal cambiaba a metil mercurio, mucho más tóxico y más fácilmente asimilable por los organismos vivos. La ingesta diaria de peces y mariscos contaminados fue la causa de esta enfermedad que produce problemas sensoriales, sobre todo en las extremidades, problemas de movimiento y equilibrio y reducción del campo visual. Hay otros signos de problemas neurológicos como la dificultad en el habla, pérdida de audición, movimiento difícil de los ojos, temblores, etc.³⁵

1.3. Legislación aplicable

La constante presencia de metales pesados en los afluentes hídricos y en los suelos y su incorporación a la cadena alimenticia ha hecho necesaria una legislación específica. En este sentido, se han elaborado un conjunto de normas y leyes de carácter ambiental, a nivel europeo, nacional y local. Esta legislación es muy amplia y variada, además sufre modificaciones y revisiones continuas, lo cual hace aún más difícil su interpretación. A continuación, se presenta un listado con la normativa aplicable, así como su evolución a lo largo del tiempo, centrándose en aquellas normas más relacionadas con la presente Tesis Doctoral.

A nivel europeo:

- Directiva 76/464/CEE del Consejo, de 4 de mayo de 1976, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad Europea. Esta Directiva es el primer intento serio de regular el vertido de sustancias contaminantes al medio acuático y es la que ha servido de referencia para todo el desarrollo normativo posterior, desde el nivel europeo al nacional y local. En ella se clasifican las sustancias peligrosas en dos listas:
 - Lista I: comprende determinadas sustancias individuales escogidas principalmente por su toxicidad, persistencia y bioacumulación, con excepción de las sustancias biológicamente inofensivas o que se

transforman rápidamente en sustancias biológicamente inofensivas. En esta lista se encuentran el cadmio y el mercurio.

- Lista II: comprende las sustancias enumeradas en la lista I para las que no se han determinado los valores límites previstos en el artículo 6 de esta Directiva y determinadas sustancias que tienen efectos perjudiciales sobre el medio acuático, que no obstante puedan limitarse a determinada zona según las características de las aguas receptoras y su localización. En esta lista es donde se encuentra el plomo.
- Directiva 1980/68/CEE del Consejo, de 17 de diciembre de 1980, relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas. Esta directiva tiene por objeto prevenir la contaminación de las aguas subterráneas por sustancias que pertenezcan a la lista I y II antes mencionada y reducir o eliminar, en la medida de lo posible, las consecuencias de la contaminación actual.
- Directiva 1998/83/CE del Consejo, de 3 de noviembre de 1998, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. En esta Directiva la Unión Europea establece los valores máximos de contaminantes permitidos en aguas para el consumo humano.
- Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. Mediante esta Directiva se obliga a todos los estados miembros de aplicar medidas orientadas a reducir o suprimir progresivamente los vertidos, las emisiones y las pérdidas de las sustancias prioritarias contempladas en las listas I y II.
- Decisión 2001/2445/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de noviembre de 2001, en la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas y se modifica la Directiva 2000/60/CE. Esta Decisión incluye al cadmio, al plomo, al mercurio y a sus respectivos compuestos entre las sustancias peligrosas prioritarias a controlar.
- Directiva 2002/32/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 7 de mayo de 2002, sobre sustancias indeseables en la alimentación animal y

su posterior modificación con el Reglamento (UE) 1275/2013 en lo que respecta a los niveles máximos permitidos de arsénico, cadmio, plomo, nitritos, esencia volátil de mostaza e impurezas botánicas perjudiciales en piensos y aguas para la cría de animales.

- Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 12 de agosto de 2013, por la que se actualiza las listas I y II de la Directiva 76/464/CEE donde se mantiene el plomo, cadmio y mercurio como sustancias prioritarias a controlar

A nivel nacional:

- Real Decreto 258/1989, de 10 de marzo de 1989, por el que se establece la normativa general sobre vertidos de sustancias peligrosas desde tierra al mar. Mediante esta ley se regula las condiciones de vertido y se recogen las sustancias peligrosas de las listas I y II de la Directiva 76/464/CEE.
- Real Decreto-Ley 11/1995, de 28 de diciembre de 1995, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas. Se regula el tratamiento de las aguas residuales urbanas para proteger la calidad de las aguas continentales y marítimas. Además, en esta norma se prohíbe el vertido de lodos residuales procedentes de plantas de tratamiento de aguas.
- Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo de 1996, de desarrollo del Real Decreto-Ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas. Este Real Decreto fija los requisitos técnicos que deberán cumplir las instalaciones de tratamiento de las aguas residuales, los requisitos de los vertidos procedentes de instalaciones secundarias o de aquellos que vayan a realizarse y regula el tratamiento previo de los vertidos de las aguas residuales industriales cuando éstos se realicen a sistemas de aguas residuales urbanas.
- Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero de 2003, por el que se crean los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. En este Decreto se encuentra los valores máximos permitidos de contaminantes

para aguas de consumo humano, que se corresponden con los valores que marca Directiva 1998/83/CE.

- Ley 41/2010, de 29 de diciembre de 2010, de protección del medio marino. En esta ley se establece las estrategias para prevenir y reducir los vertidos al medio marino, con miras a eliminar progresivamente la contaminación en este medio.
- Real Decreto 60/2011, de 21 de enero de 2011, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas. Este Decreto marca los parámetros de calidad ambiental que son valores de concentración máxima de sustancias contaminantes en agua.
- Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre de 2015, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental. Se actualiza los parámetros de calidad ambiental recogidos en el Real Decreto 60/2011.

A nivel autonómico (Andalucía):

- Decreto 14/1996, de 16 de enero de 1996, por el que se aprueba el Reglamento de la calidad de las aguas litorales. En esta ley se recoge los valores de vertido permitidos de sustancias peligrosas.
- Decreto 109/2015, de 17 de marzo de 2015, por el que se aprueba el Reglamento de Vertidos al Dominio Público Hidráulico y al Dominio Público Marítimo-Terrestre de Andalucía. En este decreto se modifica los límites de emisión de contaminantes permitidos

De este conjunto de leyes se extraen las concentraciones máximas permitidas en agua para consumo humano de plomo, cadmio y mercurio (Tabla 1.3.1), tanto por la directiva europea como a nivel nacional. En la Tabla 1.3.1 también se recogen los valores de vertido fijados por la Junta de Andalucía y la Unión Europea.

Tabla 1.3.1. Valores de vertido medio mensual, diario y puntual permitido por la Junta de Andalucía. Normas de calidad ambiental medida como media anual (NCA-MA) y como concentración máxima admisible por la Unión Europea (UE) (NCA-CMA) en aguas superficiales. Valores de consumo medio permitido (CMP) en aguas de consumo humano tanto por la Unión Europea como por España

	Junta de Andalucía						Unión Europea				UE España
	Aguas costeras y de transición				Aguas superficiales		Aguas continentales		Otras aguas		
	Valor mensual	Valor diario	Valor puntual	Valor mensual	Valor diaria	Valor puntual	NCA-MA	NCA-CMA	NCA-MA	NCA-CMA	
Cd (µg/L) ^(a)	12,0	13,0	14,0	4,0	4,4	4,8	≤0,08 (C-1) 0,08 (C-2) 0,09 (C-3) 0,15 (C-4) 0,25 (C-5)	≤0,45 (C-1) 0,45 (C-2) 0,6 (C-3) 0,9 (C-4) 1,5 (C-5)	0,2	≤0,45 (C-1) 0,45 (C-2) 0,6 (C-3) 0,9 (C-4) 1,5 (C-5)	5
Hg (µg/L)	2,0	2,5	2,4	0,7	0,77	0,84	-	0,07	-	0,07	10
Pb (µg/L)	220,0	240,0	260,0	72,0	79,0	86,0	7,2	no aplicable ^(b)	7,2	no aplicable ^(b)	1

NCA: (Normas de Calidad Ambiental) concentración máxima que no debe superarse.

MA: Media anual.

CMA: Concentración máxima admisible.

CMP: concentración máxima permitida en agua de consumo humano.

(a) Los valores de NCA-MA y NCA-CMA depende de la dureza del agua según cinco categorías: (C-1: < 40 mg CaCO₃/l, C-2: de 40 a 50 mg CaCO₃/l, C-3: de 50 a 100 mg CaCO₃/l, C-4: de 100 a 200 mg CaCO₃/l, y C-5: ≥ 200 mg CaCO₃/l).

(b) Se considera que los valores NCA-MA protegen contra los picos de contaminación a corto plazo.

El marco legislativo ha ido cambiando hacia condiciones más restrictivas con respecto a la concentración máxima permitida de plomo, cadmio y mercurio, provocando una bajada notable de su emisión en Europa desde 1990 (Figura 1.3.1).³⁶ A pesar de este descenso, cada año se siguen emitiendo toneladas de estos metales que, debido a su gran toxicidad, producen daños graves al medio ambiente y a los seres vivos, como se mostró anteriormente. Es por ello, que encontrar metodologías y materiales eficaces para la descontaminación de estos metales pesados sea una prioridad recogida en los planes estratégicos europeos, nacionales y autonómicos.

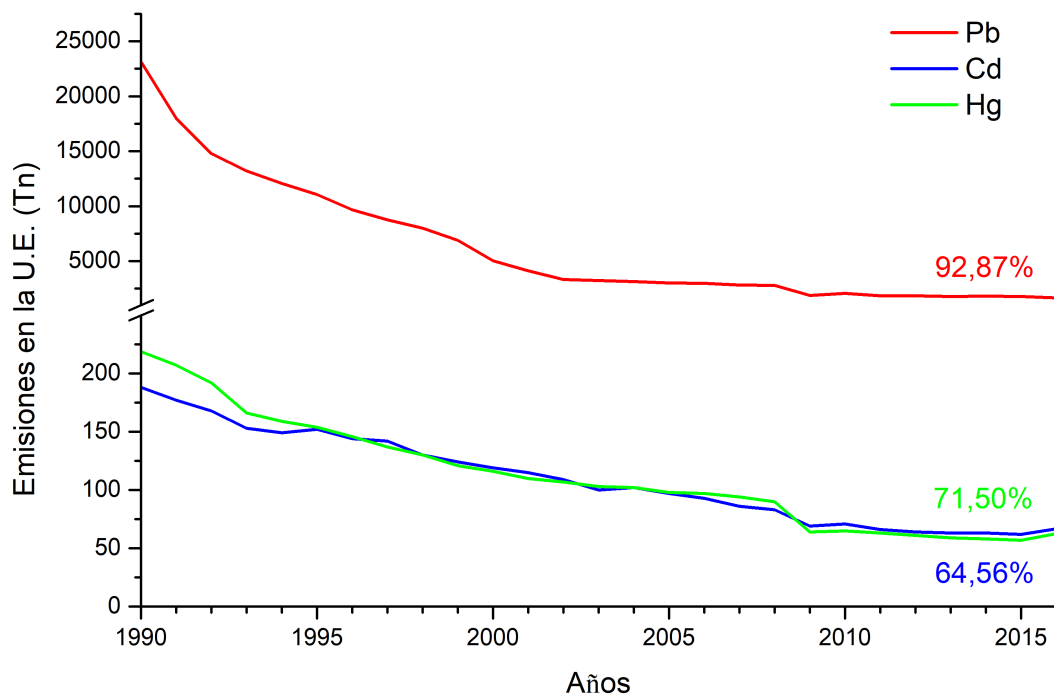


Figura 1.3.1. Emisiones y porcentaje de reducción de emisión de plomo (rojo), cadmio (azul) y mercurio (verde) en la Unión Europea desde 1990 hasta 2016.

1.4. Bibliografía

1. Ministerio para la transición ecológica (2016): "Calidad y evaluación ambiental", Gobierno de España. URL: https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/emisiones/prob-amb/metales_pesados.aspx
2. Albert Palacios, L. A., Introducción a la toxicología ambiental. Metepec: ECO: 1997; pp 37-52.
3. Duffus, J. H., "Heavy metals" - A meaningless term? . *Pure and Applied Chemistry* **2003**, 75 (9), 1357-1357.
4. Van Nostrand, D., *International Encyclopedia of Chemical Science* **1964**.
5. Grant, R.; Grant, C., *Grant and Hackh's Chemical Dictionary* **1987**.
6. Streit, B., *Lexikon der Okotoxikologie* **1994**.
7. Brewer, M.; Scott, T., *Concise Encyclopedia of Biochemistry* **1983**.
8. Lozet, J.; Mathieu, C., *Dictionary of soil science* **1991**.
9. Morris, C., *Academic Press Dictionary of Science and Technology* **1992**.
10. Thornton, I., *Metals in the Global Environment: Facts and Misconceptions* **1995**.
11. Davies, B. E., Consequences of environmental contamination by lead mining in Wales. *Hydrobiologia* **1987**, 149 (1), 213-220.
12. Bjerrum, N., *Bjerrum's Inorganic Chemistry* **1936**.
13. Lewis R.J, Jr., *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, 12th Ed. **1993**.
14. Kemp, D. D., *The Environment Dictionary* **1998**.
15. Hunt, A., *Dictionary of Chemistry* **1999**.
16. Lawrence, E.; Jackson, A. R. W.; Jackson, J. M., *Longman Dictionary of Environmental Science* **1998**.
17. Venugopal, B.; Luckey, T. P., Toxicology of non-radioactive heavy metals and their salts. *Heavy Met Toxic, Saf and Hormology* **1975**, 4-73.
18. Phipps, D. A., *Metals and Metabolism* **1976**.
19. Lyman, W. J., Transport and transformation processes. *Fundamentals of Aquatic Toxicology* **1995**, 449-492.
20. Ansari, T. M., Marr, I.L. y Tariq, N. , Heavy Metals in Marine Pollution Perspective–A Mini Review. *Journal of Applied Sciences* **2004**, 4 (1), 1-20.
21. Huang, Z.; Pan, X.-D.; Wu, P.-G.; Han, J.-L.; Chen, Q., Heavy metals in vegetables and the health risk to population in Zhejiang, China. *Food Control* **2014**, 36 (1), 248-252.
22. Chen, Y.; Hu, W.; Huang, B.; Weindorf, D. C.; Rajan, N.; Liu, X.; Niedermann, S., Accumulation and health risk of heavy metals in vegetables from harmless and organic vegetable production systems of China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2013**, 98, 324-330.
23. Singh, A.; Sharma, R. K.; Agrawal, M.; Marshall, F. M., Risk assessment of heavy metal toxicity through contaminated vegetables from waste water irrigated area of Varanasi, India. *Tropical Ecology* **2010**, 51 (2), 375-387.
24. Li, N.; Kang, Y.; Pan, W.; Zeng, L.; Zhang, Q.; Luo, J., Concentration and transportation of heavy metals in vegetables and risk assessment of human exposure to bioaccessible heavy metals in soil near a waste-incinerator site, South China. *Science of the Total Environment* **2015**, 521, 144-151.

25. Nava-Ruíz, C. M.-A., M. , Efectos neurotóxicos de metales pesados (cadmio, plomo, arsénico y talio). *Archivos de Neurociencias* **2011**, 16 (3), 140-147.
26. OMS, *Guías para la calidad del agua potable* tercera ed.; Vol. 1.
27. O'Sullivan, F., The 'Toxic Fallout' from the Notre-Dame disaster: lead contamination. *citylab* 30/07/2019.
28. Dunglison, R., Medical Lexicon: A Dictionary of Medical Science. *Henry C. Lea* **1866**, 159.
29. Wester, R. C.; Maibach, H. I.; Sedik, L.; Melendres, J.; Dizio, S.; Wade, M., Invitro percutaneous-absorption of cadmium from water and soil into human skin. *Fundamental and Applied Toxicology* **1992**, 19 (1), 1-5.
30. Reyes, Y. C., Vergara, I., Torres, O.E., Díaz-Lagos, M., González, E.E, Contaminación por metales pesados: Implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria. *Revista Ingeniería Investigación y Desarrollo* **2016**, 16 (2), 66-77.
31. staff, C. D., Major Toxic Cadmium Contamination in China. *Common Dreams* 30/01/2012.
32. WWF/Adena, La Catástrofe de Aznalcóllar. X Aniversario: ¿Una lección aprendida? . **2008**.
33. Uddin, M. K., A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal* **2017**, 308, 438-462.
34. Sierra, Y., Perú: Madre de Dios, Huancavelica, Puno y Cusco están expuestas a la contaminación por mercurio. *Mongabay* 2018.
35. Angulo, E., El caso de los enfermos de Minamata. <https://culturacientifica.com, ciencia infusa>, 2018.
36. The European Environment Agency: "Heavy metal emissions". URL: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea32-heavy-metal-hm-emissions-1/assessment-8>

2. ANTECEDENTES

2.1. Procesos para la eliminación de metales pesados

La normativa vigente que regula la cantidad máxima de cada metal pesado en los efluentes es diversa, como ya se ha mostrado en el apartado 1.3. Para no superar los niveles máximos permitidos, las aguas contaminadas se someten a una serie de procesos fisicoquímicos para eliminar los contaminantes. Estos tratamientos son complejos ya que las aguas a tratar tienen una composición muy variable en cuanto a componentes orgánicos o inorgánicos, valores de acidez y basicidad extrema, presencia de sustancias volátiles, etc.

Actualmente las técnicas más empleadas para la eliminación de metales pesados del agua son: precipitación química, coagulación-floculación, filtración por membrana, tratamiento electroquímico, electrodiálisis, fotocátalisis, adsorción e intercambio catiónico.¹

A continuación, se realiza una breve descripción de estas tecnologías de eliminación de metales.

Precipitación química

Este proceso consiste en la adición de reactivos capaces de precipitar los metales pesados de las disoluciones. Esta técnica es la más empleada en la industria ya que es selectiva y relativamente sencilla de realizar, pero su mantenimiento es costoso debido a que los agentes usados no se pueden recuperar para una posterior reutilización. Además se genera una gran cantidad de lodo, siendo ésta su principal desventaja.² Estos lodos son residuos de las plantas de tratamiento de aguas que no se pueden verter directamente a los cauces, por lo que requieren un tratamiento específico. En el caso de metales pesados, es necesario que los lodos se depositen en confinamientos de residuos peligrosos y éstos aumentan el coste del tratamiento. Además, no es posible la recuperación del metal pesado precipitado, lo que encarece el proceso al no permitir la reconversión de los metales. La capacidad de esta técnica para eliminar metales pesados depende de dos factores:

- La solubilidad de la especie del metal que pueda formarse.
- La separación del sólido de la disolución acuosa.

Estos dos factores hacen que la precipitación química sea poco efectiva cuando la concentración del metal es muy baja, ya que requiere un exceso de agente precipitante para llegar a formar un precipitado, e incluso la partícula formada puede no tener suficiente estabilidad para separarse de la disolución.

Coagulación-Floculación

Los metales pesados se pueden estabilizar en medios acuosos mediante coloides que impiden que las partículas formen agregados de mayor masa (flóculos) que sedimenten. Este método consiste en una primera etapa de coagulación que elimina la doble capa eléctrica que caracteriza a los coloides permitiendo en una segunda etapa (floculación) que las partículas se aglomeren hasta tener un peso tal que sedimenten.³ La coagulación-floculación es una técnica eficiente para la eliminación de metales pesados en aguas residuales, pero tiene la desventaja de la creación de lodos que requieren de un procesamiento posterior y el uso de disolventes químicos no reutilizables que pueden ser dañinos para el ser humano y para el medio ambiente.¹

Filtración por membrana

La filtración por membrana es un proceso físico que consiste en forzar el paso del líquido a través de una membrana^a colocada sobre un soporte sólido. Esta tecnología presenta alta eficiencia, requiere de poco espacio y es de fácil operación, pero no es selectiva y, además, al igual que en los dos procesos anteriores, genera una gran cantidad de lodos con altas concentraciones de metales. Se emplea en procesos para el tratamiento de agua potable, aguas residuales industriales y, en menor medida, aguas residuales domésticas. La eliminación de metales mediante membrana se puede realizar a su vez mediante varias técnicas:⁴

Electrodialisis. Es una técnica que puede eliminar componentes iónicos de soluciones acuosas, empleando membranas permeables selectivas en un campo eléctrico constante.

^a Una membrana es una barrera semipermeable a través de la cual solo pueden difundirse determinadas especies.

Osmosis Inversa. Es un proceso de permeabilización a través de membrana para la separación por difusión controlada o cribado.

Nanofiltración. Es una técnica relativamente reciente que utiliza membranas con poros muy pequeños (<1 nm). Esta técnica requiere de una presión de funcionamiento más baja (10-50 bares), mayor flujo y menor consumo de energía en comparación con la osmosis inversa.

Ultrafiltración. Es un proceso de fraccionamiento selectivo utilizando presiones de hasta 10 bares.

Fotocatálisis

Esta técnica consiste en la eliminación de metales presentes en el agua a través de un proceso fotocatalítico. Para ello, se emplea una suspensión de un semiconductor (TiO_2 , ZnO , CeO_2 , CdS , ZnS , etc.), que se ilumina con una energía mayor que la banda prohibida del semiconductor para formar pares electrón-hueco. Estos portadores de carga, que migran de la superficie del semiconductor, son capaces de reducir u oxidar los metales pesados en disolución provocando su precipitación.⁵

Adsorción

La adsorción consiste en la transferencia de ciertos componentes de una fase líquida (adsorbato) a un sustrato sólido (adsorbente) quedando física o químicamente enlazados en la superficie del adsorbente. Esta técnica permite la eliminación de una amplia variedad de contaminantes, con una alta capacidad de adsorción, cinética rápida y alta selectividad. Todas estas propiedades, así como su rendimiento, dependen del adsorbente, y principalmente de las propiedades fisicoquímicas del mismo.⁶ Los adsorbentes más usados son los carbones activados, arcillas, biopolímeros, zeolitas y perlas de sílice.⁷

La adsorción es un método efectivo de eliminación. Sin embargo, la regeneración del adsorbente, en algunas ocasiones, puede resultar costosa y tener influencia en el rendimiento del procedimiento.

Intercambio Iónico.

Es el proceso a través del cual los iones en disolución se transfieren a una matriz sólida que, a su vez, libera iones de naturaleza diferente, asegurando la neutralidad eléctrica del adsorbente. El intercambio iónico es un proceso de separación física, en la que los iones intercambiados no se modifican químicamente. Las principales ventajas de este procedimiento son la recuperación del metal, la selectividad y el menor volumen de lodos producidos.⁸ Para este proceso se emplean zeolitas, arcillas naturales como bentonita y resinas como la amberlita.

En la Tabla 2.1.1 se hace un resumen de las ventajas y desventajas de cada una de las técnicas descritas.

Tabla 2.1.1. Resumen de las ventajas y desventajas de las técnicas más empleadas para la eliminación de metales pesados.

Método	Ventaja	Desventaja
Precipitación química	<ul style="list-style-type: none"> • Operación simple. • Bajo coste de operación. 	<ul style="list-style-type: none"> • No se recupera el agente activo. • Problemas en concentraciones bajas. • Generación de lodos.
Coagulación-floculación	<ul style="list-style-type: none"> • Económico. 	<ul style="list-style-type: none"> • Generación de lodos. • Amplia necesidad de productos químicos.
Filtración por membrana	<ul style="list-style-type: none"> • Alta tasa de eliminación. • Requiere poco espacio. 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto coste de operación. • La membrana se inutiliza rápidamente. • Poco selectivo.
Fotocatálisis	<ul style="list-style-type: none"> • Elimina iones metálicos y contaminantes orgánicos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Largos tiempos para eliminar metales.
Adsorción	<ul style="list-style-type: none"> • Operación sencilla. • Baja producción de lodo. 	<ul style="list-style-type: none"> • Desorción.
Intercambio iónico	<ul style="list-style-type: none"> • Alta efectividad. • Recuperación del metal. 	<ul style="list-style-type: none"> • Elimina solo algunos iones metálicos. • El proceso se ve fuertemente afectado por la presencia de otros cationes.

2.2. Empleo de los minerales de la arcilla en la eliminación de metales pesados

Los minerales de arcilla son uno de los materiales más utilizados en los procesos de eliminación de metales pesados, principalmente en el empleo de

técnicas de adsorción y de intercambio catiónico. El interés en el empleo de minerales de la arcilla viene dado por sus excelentes propiedades de adsorción, su gran potencial para el intercambio catiónico, área superficial específica alta, estabilidad química y mecánica alta y naturaleza no tóxica.⁹⁻¹⁰ En la última década, el interés científico en el uso de los minerales de arcilla en la eliminación de metales pesados ha incrementado notablemente, como muestra la evolución del número de artículos publicados sobre este tema y del número de citas que se han generado (Figura 2.2.1).¹¹

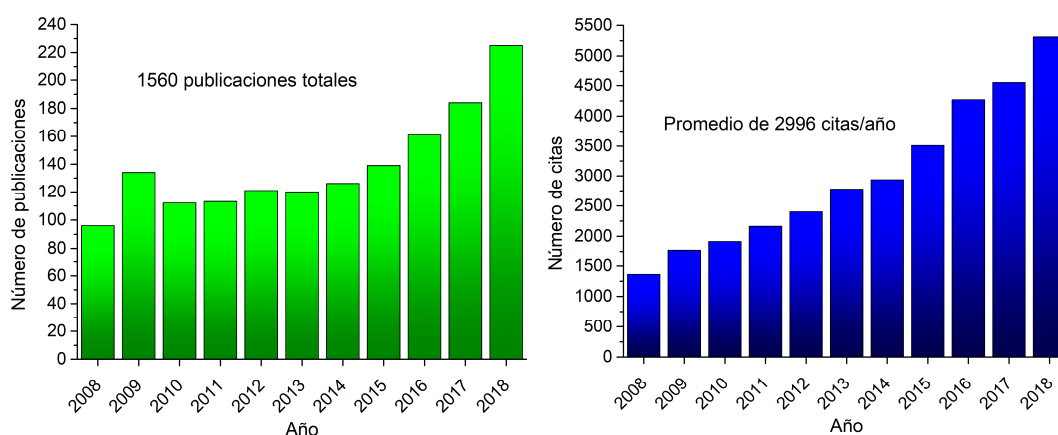


Figura 2.2.1. Número de publicaciones (izquierda) y número de citas (derecha) al realizar una búsqueda en *Web of Science* con las palabras clave “*clay, adsorption, heavy metals*”.

En concreto, las arcillas naturales se han utilizado como material adsorbente de los metales pesados objeto de estudio, Pb, Cd y Hg. En la Tabla 2.2.1 y Tabla 2.2.2 se hace un resumen de valores de capacidad de adsorción máxima de los cationes de plomo, cadmio y mercurio en diferentes arcillas naturales.¹²

Tabla 2.2.1. Capacidad de adsorción máxima de diferentes arcillas para plomo y cadmio (mg/g).

Arcillas	Pb ²⁺	Cd ²⁺
Caolinita	11,50	6,80
Montmorillonita	31,10	30,70
Illita	238,98	11,25
Esmectita	49,60	971,00
Goetita	109,20	29,15
Bentonita	51,19	11,20
Beidelita	24,40	42,00-45,60

Tabla 2.2.2. Capacidad de adsorción máxima de diferentes arcillas para mercurio (mg/g).

Arcillas	Hg ²⁺
Montmorillonita	385,50
AEPE-Montmorillonita	46,10
AEPE-Hectorita	54,70
Perlita	0,35
Laterita	3,33
Arcilla pilareada con Al	49,75

AEPE: 2-(3-(2-aminoetiltiliol)propiltiol)etanamina

La eliminación de metales pesados mediante minerales de la arcilla implica una serie de mecanismos de adsorción complejos, tales como la unión directa entre los cationes metálicos con la superficie, la acomplejación de la superficie y el intercambio catiónico.¹³

Con el objetivo de optimizar el proceso de eliminacion de contaminantes, existen dos posibles vias para mejorar la capacidad de adsorción de las arcillas naturales:

I. Micas sintéticas expansibles de alta carga

Como se ha mencionado con anterioridad, el interés en el uso de arcillas en la eliminación de cationes nocivos viene dado, entre otros, por su capacidad de intercambio catiónico (CEC por sus siglas en inglés, *Cation Exchange Capacity*). Como se puede observar en la Figura 2.2.2, esta propiedad depende de la carga laminar de la arcilla y de la capacidad de expansión de sus láminas (esmetitas y vermiculitas). Cuando la carga laminar es muy alta, como en las micas, la atracción electrostática entre las láminas y el catión interlaminar es muy elevada dificultando su expansión. Esto hace que las láminas colapsen y el catión interlaminar queda

inmovilizado, siendo imposible su intercambio (familia de las micas). Un material ideal para la eliminación de metales pesados sería aquel que tuviese la carga laminar de la familia de las micas y las propiedades de expansión de las esmectitas y vermiculitas.

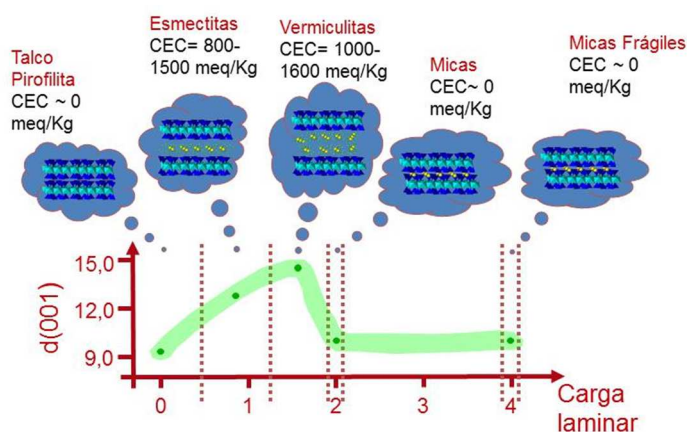


Figura 2.2.2. Clasificación de los minerales de la arcilla según la carga interlaminar y su espaciado interlaminar.

En este sentido, en el grupo de investigación donde se ha desarrollado la Tesis Doctoral, se ha sintetizado una familia de fluoroflogopita sódica (mineral de arcilla perteneciente al grupo de las micas) de alta carga, Na-M-n ($n=2$ y 4), capaz de hidratarse y expandir sus láminas. Posee, por tanto, una alta capacidad de intercambio catiónico teórico (CEC (Na-M-2)= 2475,25 meq/kg y CEC (Na-M-4)= 4694,84 meq/kg) comparable a las zeolitas ricas en aluminio. Dichas micas han suscitado un gran interés debido a su excepcional capacidad de adsorción y selectividad de cationes nocivos¹⁴⁻²¹ y, por tanto, poseen una gran potencialidad para poder utilizarse en la eliminación de cationes de metales pesados como el Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} .

Una de las limitaciones que tiene el empleo de materiales sintéticos en la remediación de aguas contaminadas es la necesidad de producir industrialmente grandes cantidades de este material. Por ello, es necesario la realización de un estudio sobre los efectos que tendría en el producto final la variación en los parámetros de síntesis, con el objeto de hacer que el proceso de obtención de mica sea sostenible y viable a escala de planta piloto.

II. Funcionalización del adsorbente

La capacidad de adsorción de los minerales de arcilla puede mejorarse mediante la sustitución de los cationes interlaminares inorgánicos por cationes orgánicos con grupos funcionales que mejoren la selectividad de la adsorción. A este nuevo grupo de materiales híbridos se les denomina organoarcillas.

Existen numerosos trabajos que recogen la mejora en la adsorción de metales pesados tras la correcta organofuncionalización de las arcillas, destacando entre ellos los trabajos de Kalpakli y col.²² que mejoraron significativamente la capacidad de adsorción de Cu^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} funcionalizando sepiolita con hexadeciltrimetilamonio. Stathi y col.²³ consiguieron que una montmorillonita (SWy-2) adsorbiese 3 veces más cantidad de metal pesado al funcionalizarla con hexametilenediamina. Mientras que Wang y col.²⁴ funcionalizaron montmorillonita con dietilenetriamina, duplicando su capacidad de adsorción de cationes Pb^{2+} . Por tanto, una elección apropiada de la molécula orgánica puede proporcionar a los adsorbentes una alta afinidad y/o selectividad para los metales pesados que mejorarían su capacidad de adsorción.

Actualmente existe un gran interés en el uso de bases de Lewis para eliminar iones de metales pesados. Esta técnica se basa en el carácter ácido débil de Lewis que poseen algunos metales pesados (entre los que se encuentran el mercurio, plomo y cadmio) y, por tanto, tienen una alta afinidad con bases débiles de Lewis, como grupos tioles, hidridas, fosfinas y tiocianatos.²⁵ La interacción ácido débil-base débil de Lewis está termodinámicamente favorecida y permitiría la formación de enlaces con mayor carácter covalente, reduciéndose así la posibilidad de desorción del metal pesado.²⁵ De todas las bases débiles de Lewis, las basadas en grupos tioles tienen un interés mayor, debido a su alta selectividad y afinidad con los metales pesados.²⁵⁻²⁶ En la bibliografía se encuentran numerosos estudios en los que consiguen duplicar la capacidad de adsorción de Hg^{2+} en arcillas naturales con la introducción de estos grupos tioles.²⁷⁻²⁹ También se ha conseguido mejorar significativamente la capacidad de adsorción de Pb^{2+} y Cd^{2+} al incorporar grupos tioles en bentonitas y en oxihidróxido de aluminio.^{25, 30}

2.3. Bibliografía

1. Carolin, C. F.; Kumar, P. S.; Saravanan, A.; Joshiba, G. J.; Naushad, M., Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2017**, *5* (3), 2782-2799.
2. Lee, S. H.; Jung, C. H.; Chung, H.; Lee, M. Y.; Yang, J. W., Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues. *Process Biochemistry* **1998**, *33* (2), 205-211.
3. Ismail, I. F., A. Abdel-Monem, N. Mahmoud, M. El-Halwany, M. , Combined coagulation flocculation pretreatment unit for municipal wastewater. *Journal of Advanced Research* **2012**, *3*, 331-336.
4. Caviedes, D. I., Muñoz, R. A., Perdomo, A., Rodríguez, D., Sandoval, I. J. , Treatments for Removal of Heavy Metals Commonly Found in Industrial Wastewater. A Review. *Revista Ingeniería y Región* **2015**, *13* (1), 73-90.
5. Barakat, M. A., New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry* **2011**, *4* (4), 361-377.
6. Liu, X.; Lee, D.-J., Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters. *Bioresource Technology* **2014**, *160*, 24-31.
7. Ngah, W. S. W.; Teong, L. C.; Hanafiah, M. A. K. M., Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers* **2011**, *83* (4), 1446-1456.
8. Zewail, T. M.; Yousef, N. S., Kinetic study of heavy metal ions removal by ion exchange in batch conical air spouted bed. *Alexandria Engineering Journal* **2015**, *54* (1), 83-90.
9. Kubilay, S.; Gurkan, R.; Savran, A.; Sahan, T., Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society* **2007**, *13* (1), 41-51.
10. Crini, G., Badot, P. M., *Sorption process and pollution, conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters*. P U DE Franche Comte edition: 2010.
11. Web of science. URL: <http://apps.webofknowledge.com>
12. Uddin, M. K., A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *308*, 438-462.
13. Churchman, G. J.; Gates, W. P.; Theng, B. K. G.; Yuan, G., Clays and clay minerals for pollution control. In *Handbook of Clay Science*, Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly, G., Eds. 2006; Vol. 1, pp 625-675.
14. Franklin, E. R.; Lee, E., Synthesis and ion-exchange properties of Na-4-mica. *Journal of Materials Chemistry* **1996**, *6* (1), 109-115.
15. Kodama, T.; Harada, Y.; Ueda, M.; Shimizu, K.; Shuto, K.; Komarneni, S., Selective exchange and fixation of strontium ions with ultrafine Na-4-mica. *Langmuir* **2001**, *17* (16), 4881-4886.
16. Kodama, T.; Komarneni, S., Alkali metal and alkaline earth metal ion exchange with Na-4-mica prepared by a new synthetic route from kaolinite. *Journal of Materials Chemistry* **1999**, *9* (10), 2475-2480.
17. Kodama, T.; Komarneni, S., Na-4-mica: Cd²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ and Zn²⁺ ion exchange. *Journal of Materials Chemistry* **1999**, *9* (2), 533-539.

18. Kodama, T.; Komarneni, S., Selective Cu^{2+} and Pb^{2+} exchange with highly charged cation exchanger of Na-4-mica. *Separation Science and Technology* **1999**, *34* (12), 2275-2292.
19. Kodama, T.; Komarneni, S., Simplified synthesis of Na-4-mica from kaolinite and its cation-exchange properties. *Separation Science and Technology* **2000**, *35* (8), 1133-1152.
20. Komarneni, S.; Pidugu, R.; Amonette, J. E., Synthesis of Na-4-mica from metakaolinite and MgO: characterization and Sr^{2+} uptake kinetics. *Journal of Materials Chemistry* **1998**, *8* (1), 205-208.
21. Paulus, W. J.; Komarneni, S.; Roy, R., Bulk synthesis and selective exchange of strontium ions in $\text{Na}_4\text{Mg}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{20}\text{F}_4$ mica. *Nature* **1992**, *357* (6379), 571-573.
22. Kalpakli, Y.; Cansev, H., Strutural effect of cationic surfactant on heavy metal removal capacity of raw sepolite. *Indian Journal of Chemical Technology* **2018**, *25* (1), 61-67.
23. Stathi, P.; Litina, K.; Gournis, D.; Giannopoulos, T. S.; Deligiannakis, Y., Physicochemical study of novel organoclays as heavy metal ion adsorbents for environmental remediation. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *316* (2), 298-309.
24. Wang, A.; Chu, Y.; Muhmood, T.; Xia, M.; Xu, Y.; Yang, L.; Lei, W.; Wang, F., Adsorption Properties of Pb^{2+} by Amino Group's Functionalized Montmorillonite from Aqueous Solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2018**, *63* (8), 2940-2949.
25. Xia, Z.; Baird, L.; Zimmerman, N.; Yeager, M., Heavy metal ion removal by thiol functionalized aluminum oxide hydroxide nanowhiskers. *Applied Surface Science* **2017**, *416*, 565-573.
26. Lagadic, I. L.; Mitchell, M. K.; Payne, B. D., Highly effective adsorption of heavy metal ions by a thiol-functionalized magnesium phyllosilicate clay. *Environmental Science & Technology* **2001**, *35* (5), 984-990.
27. Celis, R.; Hermosin, M. C.; Cornejo, J., Heavy metal adsorption by functionalized clays. *Environmental Science & Technology* **2000**, *34* (21), 4593-4599.
28. Lytuong, T.; Wu, P.; Zhu, Y.; Yang, L.; Zhu, N., Highly enhanced adsorption for the removal of Hg(II) from aqueous solution by Mercaptoethylamine/Mercaptopropyltrimethoxysilane functionalized vermiculites. *Journal of Colloid and Interface Science* **2015**, *445*, 348-356.
29. do Nascimento, F. H.; de Souza Costa, D. M.; Masini, J. C., Evaluation of thiol-modified vermiculite for removal of Hg(II) from aqueous solutions. *Applied Clay Science* **2016**, *124*, 227-235.
30. Faghihian, H.; Nejati-Yazdinejad, M., Sorption performance of cysteine-modified bentonite in heavy metals uptake. *Journal of the Serbian Chemical Society* **2009**, *74* (7), 833-843.

3. OBJETIVOS

Atendiendo a los antecedentes expuestos, en esta Tesis Doctoral se plantea mejorar el proceso actual de eliminación de metales pesados en disolución mediante el uso de los adsorbentes de diseño Na-M-n ($n=2$ y 4), ya que éstos presentan una capacidad de intercambio catiónico mayor que las arcillas naturales que se emplean actualmente. Además, se pretende mejorar la capacidad de adsorción e inmovilización de cationes nocivos mediante la organofuncionalización de estas micas sintéticas con cationes alquilamonio y con grupos tioles que presentan una alta afinidad por los metales pesados. Los objetivos concretos que se persiguen en esta Tesis Doctoral se pueden resumir en los siguientes puntos:

1. Síntesis y funcionalización superficial de las micas sintéticas de alta carga Na-M-n ($n=2$ y 4) con cationes alquilamonio y con grupos tioles para mejorar su capacidad de adsorción de metales pesados.
2. Estudiar la inmovilización de cationes de metales pesados en contacto con las micas sintéticas, tal y como se obtienen y tras la funcionalización de su superficie.
3. Analizar los efectos que tiene el cambio en variables de reacción en la síntesis de la Na-M-n ($n=2$ y 4) para evaluar la viabilidad de obtención de micas de alta carga a escala de planta piloto.

4. HIPOTESIS Y METODOLOGÍA

La hipótesis básica de partida se basa en los estudios preliminares llevados a cabo por el grupo de investigación en el seno del cual se ha desarrollado esta Tesis Doctoral. Se postula, por un lado, que los cationes en un espacio confinado con una carga alta están sometidos a fuertes interacciones con la matriz, favoreciendo su inmovilización. Por otro lado, la funcionalización con cadenas de alquilamonio y la presencia de grupos tioles mejora la retención de metales pesados. Por tanto, las micas de alta carga expansibles, Na-M-n ($n=2$ y 4 , donde n es el valor de la carga laminar) organofuncionalizadas con grupos tioles y cationes de alquilamonio son potencialmente útiles en la eliminación de agentes contaminantes tóxicos.

La metodología ha sido diseñada para alcanzar los objetivos planteados y confirmar la hipótesis formulada. En primer lugar, se sintetizan las micas de alta carga expansibles con una densidad de carga en el rango de las micas frágiles, pero con una capacidad de intercambio catiónico y de hinchamiento inusuales para estos silicatos. En este sentido, y con la intención de su posterior escalado a nivel industrial, se analiza la influencia de cada uno de los pasos de la síntesis en la eficacia y pureza del producto final.

Posteriormente, se funcionalizan las micas en su superficie tanto con grupos tioles como con cationes de alquilamonio para mejorar la adsorción de metales pesados. La estrategia seguida ha sido funcionalizarlas con etilamonio y mercaptoetilamonio, de este modo se puede elucidar el papel que juega la propia cadena alquílica y los grupos tioles.

En una última etapa, se han evaluado las capacidades de los sustratos adsorbentes tal y como se sintetizan y tras su funcionalización. Para ello se evalúa la capacidad de intercambio catiónico de las micas originales frente a diversos cationes de metales pesados, Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} . La capacidad de adsorción de un solo componente se estudia tanto en las micas de partida como en las funcionalizadas y tras este estudio se elige el mejor adsorbente para evaluar la selectividad adsorbiendo conjuntamente dos o tres metales. El análisis termodinámico se realiza en el mejor adsorbente a través de isothermas de adsorción en estático (*batch*) de un solo componente.

Para el análisis químico de todas las muestras se emplearán en cada caso las técnicas más apropiadas: espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), termogravimetría (TG), fluorescencia de rayos X (FRX) y espectroscopía de energía de dispersión de rayos X (EDX). El estudio de la termodinámica de los procesos se realizará mediante análisis térmico diferencial (ATD) y el análisis estructural tanto a largo como a corto alcance empleando difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (IR-FT), microscopia electrónica de barrido (SEM) y resonancia magnética nuclear de sólido (RMN).

5. MATERIALES Y MÉTODO

5.1. Materiales

5.1.1. Síntesis Na-M-n

El material de partida para la realización de este trabajo es una familia de micas sintéticas expansibles de alta carga que se sintetizan de manera sistemática en el grupo de investigación en el cual se ha desarrollado esta Tesis Doctoral.¹

Estos materiales, Na-M-n, son filosilicatos 2:1 cuyas láminas están formadas por dos capas de tetraedros unidos por 3 de sus vértices, en el centro de cada tetraedro se encuentra Si^{4+} o Al^{3+} .

Entre las capas tetraédricas se encuentran una capa octaédrica que alberga cationes Mg^{2+} cuya carga se compensa con F^- . La estructura tiene una carga laminar negativa cuyo valor depende del número de cationes Al^{3+} que sustituyen al Si^{4+} de la capa tetraédrica. Esta carga se compensa con cationes Na^+ localizados en la interlámina de la mica. Dichos cationes están rodeados de moléculas de agua, lo que le confiere a la mica capacidad de hinchamiento (Figura 5.1.1.1).

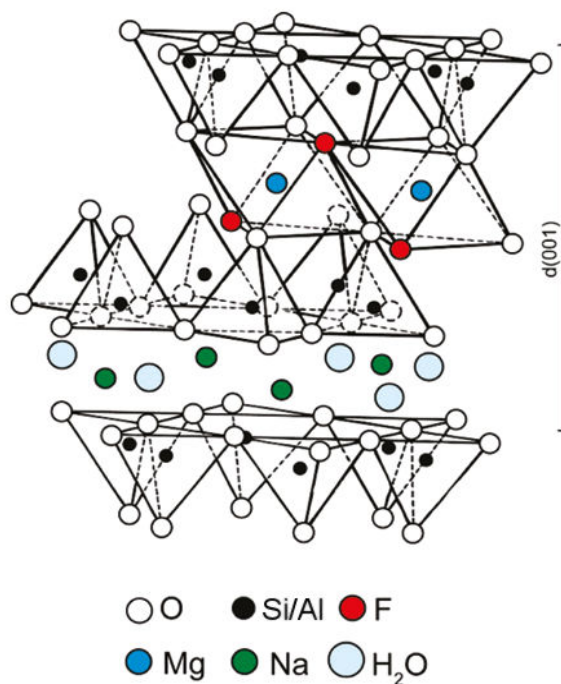


Figura 5.1.1.1. Estructura de Na-M-n ($n = 2$ y 4).

La nomenclatura que se va a emplear en esta Tesis Doctoral para nombrar a estas micas es Na-M-n, donde “n” es el número de sustituciones isomórficas en la capa tetraédrica.

Las Na-M-n, a diferencia de las micas naturales, poseen capacidad de intercambio catiónico (CEC), es decir, son capaces de intercambiar los cationes de la interlámina con cationes de una disolución. La capacidad de intercambio catiónico teórica de Na-M-2 y de Na-M-4 es 2475,25 meq/kg y 4694,84 meq/kg, respectivamente.

Para la obtención de Na-M-n ($n=2$ y 4) se mezclan los precursores (Tabla 5.1.1.1) con las siguientes proporciones estequiométricas: $(8-n)$ SiO_2 , $(n/2)$ Al_2O_3 , 6 MgF_2 y $(2n)$ NaCl , siendo n el valor de la carga laminar del material sintetizado.

Tabla 5.1.1.1. Precursores para la síntesis de Na-M-n ($n = 2$ y 4).

Precursores	Riqueza	CAS
MgF₂	99,89%	231-995-1
SiO₂	99,80%	112945-52-5
NaCl	99,50%	231-548-3
Al(OH)₃	52,60% Al_2O_3	21645-51-2

La mezcla de los precursores se muele en un mortero de ágata durante 10 minutos, se introduce en un pocillo de Pt abierto en el caso de Na-M-4 y cerrado para Na-M-2 y se calcina a 900°C durante 15 h a $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Tras la calcinación, la muestra se lava con abundante agua desionizada para eliminar el exceso de NaCl y para que las láminas se hidraten y expandan. Finalmente, se deja secar a temperatura ambiente.

Cada uno de los sólidos sintetizados se analizaron por difracción de rayos X (DRX) para comprobar la presencia de la fase cristalina característica de estas micas (Figura 5.1.1.2).

Los difractogramas de rayos X de ambas micas concuerdan con el patrón de difracción de Na-M-n ($n=2$ y 4), con una única reflexión 001 que corresponde a un espaciado basal de $1,21$ nm, compatible con la presencia de cationes sodio hidratados en la interlámina y una serie racional de reflexiones $00l$ intensas, compatible con la presencia de estructura laminares no interestratificadas.¹ Los dos diagramas difieren en la intensidad relativa de las reflexiones, debido a diferencias en la composición, forma y tamaño de los cristales.

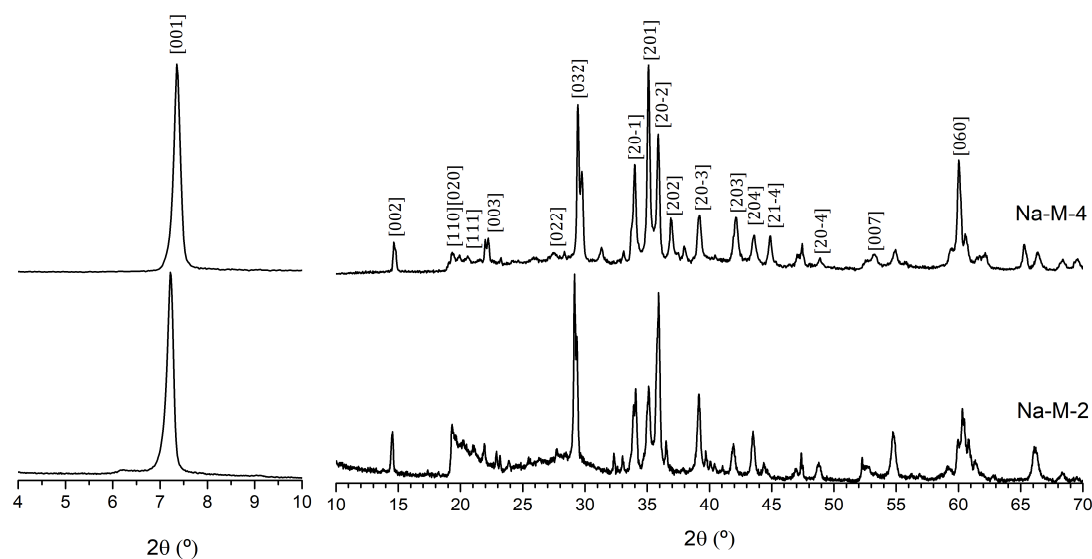


Figura 5.1.1.2. Diagrama de DRX de Na-M-4 y Na-M-2.

5.1.2. Funcionalización de las Na-M-n ($n=2$ y 4)

Como se ha expuesto en el capítulo 2, la funcionalización con cationes orgánicos que contengan grupos amonio y tiol puede mejorar la capacidad de adsorción de metales pesados en las arcillas.²⁻⁴ Por ello, en esta Tesis Doctoral se ha realizado un estudio sistemático sobre la capacidad de organofuncionalización de los materiales de partida, Na-M-n ($n=2$ y 4). La funcionalización se ha llevado a cabo mediante una reacción de intercambio catiónico, entre los cationes sodio de la interlámina de Na-M-n ($n=2$ y 4) y dos cationes orgánicos con diferentes grupos funcionales: etilamonio (EA, con un grupo funcional de amonio) y mercaptoetilamonio (MEA, que posee dos grupos funcionales: amonio y tiol) (Figura 5.1.2.1).

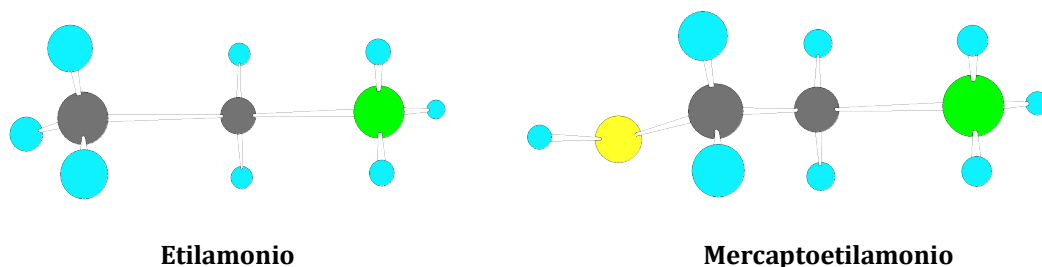


Figura 5.1.2.1 Moléculas de etilamonio (EA) y mercaptoetilamonio (MEA). Esfera celeste: H, esfera gris: C, esfera verde: N y esfera amarilla: S.

Los datos de los reactivos empleados para la funcionalización de las micas se recogen en la Tabla 5.1.2.1. Datos de los productos químicos empleados para la funcionalización. A continuación se describe cada uno de los procesos de intercambio que se realizaron.

Tabla 5.1.2.1. Datos de los productos químicos empleados para la funcionalización.

	Riqueza	CAS
EA ($C_2H_5NH_2 \cdot HCl$)	99,7%	557-66-4
MEA ($C_2H_7NS \cdot HCl$)	97,8 %	156-57-0

5.1.2.1. Preparación de EA-M-n (n=2 y 4)

El proceso de intercambio catiónico con etilamonio (EA) consiste en mezclar 600 mg de Na-M-n (n=2 y 4) con 100 ml de una disolución de cloruro de etilamonio con una concentración tal que satisfaga 2 veces la CEC de la mica. Se mantiene la mezcla en agitación magnética a 80 °C durante 3 h al baño María. Pasado este tiempo, se añade 50 ml de agua MilliQ a 50 °C, se mantiene la agitación durante otros 30 min y se filtra con un filtro de 0,8 µm. El sobrenadante se desecha y el sólido se deja lavándose con una mezcla de agua:etanol (1:1 v/v) toda la noche a 50 °C al baño María. Finalmente, se vuelve a separar por filtración el sólido del líquido, desechando el sobrenadante y dejando secar la organoarcilla al aire.

El sólido resultante se analizó por difracción de rayos X (DRX), análisis térmico diferencial y termogravimetría (ATD/TG) y resonancia magnética nuclear de sólido (RMN (^{23}Na y ^{13}C)) para asegurar su correcta funcionalización.

5.1.2.2. Preparación de MEA-M-n (n=2 y 4)

Para realizar el intercambio con mercaptoetilamonio (MEA), se mezclan 3 g de Na-M-n (n=2 y 4) con 60 ml de agua MilliQ y se agita en ultrasonido durante 5 min. Posteriormente, se añade la cantidad de MEA necesaria para satisfacer 3 veces la capacidad de intercambio catiónico de la mica. Se ajusta el pH a 4 con HCl 1 M. La mezcla se mantiene en agitación magnética y al baño María a 30 °C durante 24 h. Pasado este tiempo, se separa el sólido del líquido por centrifugación a 10.000 r.p.m. durante 30 min a 12° C. El sobrenadante se desecha y el sólido se resuspende con 50 ml de agua MilliQ durante toda la noche. De nuevo, se vuelve a centrifugar a 10.000

r.p.m. a 12 °C durante 30 min, el líquido sobrenadante se desecha y el sólido se deja secar al aire.

La muestra resultante se analizó por DRX, ATD/TG, RMN (^{23}Na y ^{13}C) y espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

5.2. Procedimiento de adsorción de metales pesados

Para conocer la capacidad de inmovilización de metales pesados de las micas de partida, Na-M-n, y de las organofuncionalizadas, EA-M-n y MEA-M-n, se han diseñado diversos experimentos en *batch* en condiciones normales de temperatura y presión. El objetivo de todos ellos es discernir el mecanismo principal de retención de los metales pesados, así como establecer qué parámetros estructurales del material adsorbente afectan a la capacidad de eliminación.

En este contexto, el conjunto de experimentos se divide en 4 partes que corresponden a los capítulos de la sección de resultados 6.2:

- a) Reacción de intercambio catiónico con Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} con las muestras Na-M-n ($n=2$ y 4), para conocer la capacidad de intercambio que poseen las muestras de partida y poder comparar con los resultados posteriores (capítulo 6.2.1).
- b) Adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} por Na-M-n, EA-M-n y MEA-M-n ($n=2$ y 4) para evaluar la influencia de la presencia de grupos amonio y tioles en la adsorción de estos metales pesados (capítulo 6.2.2).
- c) Estudio de la selectividad mediante la adsorción de dos y tres componentes: $\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$, $\text{Pb}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ y $\text{Cd}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ con una relación molar 0,5/0,5 y $\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ con una relación molar 0,33/0,33/0,33. Empleando el material con mejores propiedades de adsorción del apartado “b” (capítulo 6.2.3).
- d) Realización de isotermas de adsorción de un solo componente: Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} para conocer la capacidad máxima de adsorción y los procesos termodinámicos. Usando la muestra que presente las mejores propiedades adsorbentes en el apartado “b” (capítulo 6.2.4).

Los datos de los productos químicos de los metales pesados empleados en el conjunto de experimentos se encuentran descritos en la Tabla 5.2.1.

En todos ellos, se utilizaron diversas técnicas para caracterizar la composición química de las disoluciones y la estructura de los sólidos. Así, se midieron las concentraciones de Na^+ y de cada catión de metal pesado por ICP-MS en las disoluciones iniciales y sobrenadantes. Para conocer qué

Tabla 5.2.1. Datos de productos químicos empleados para el estudio de la capacidad de adsorción de metales pesados.

	Riqueza	CAS
PbCl₂	99,7%	7758-95-4
CdCl₂	99,0%	10108-64-2
HgCl₂	99,7%	7487-94-7
Pb(NO₃)₂	99,9%	10099-74-8
Cd(NO₃)₂	99,0%	10022-68-1
Hg(NO₃)₂	98,5%	7786-34-8

especie es la más estable en dichas disoluciones se utilizaron los diagramas de Pourbaix y, por tanto, se midieron el pH y la fuerza electromotriz de éstas. Por último, los sólidos se analizaron estructuralmente mediante DRX, ATD-TG y RMN para conocer los cambios estructurales que se producen tras la incorporación de los metales pesados en los materiales adsorbentes.

A continuación, se describen detalladamente cada uno de los experimentos anteriores:

5.2.1. Reacción de intercambio catiónico

Para la realización del intercambio catiónico, se mezclan 0,5 g de Na-M-n (n=2 y 4) con 100 ml de la disolución de la sal del metal, con una concentración tal que satisfaga 2 veces la CEC de la mica. Para evaluar el efecto del contraión, se parte de dos tipos de sales de metal: cloruros y nitratos. No se corrige el pH de las disoluciones iniciales, excepto en la disolución de nitrato de mercurio (II), donde se ajusta por debajo de 2,5 para favorecer la disolución.

Tras mantener la mezcla en agitación durante 24 h en un agitador rotativo a una velocidad constante de 50 r.p.m., se centrifuga a 10000 r.p.m. a 12 °C durante 20 min. El sólido se resuspende con 100 ml de la disolución del metal correspondiente mientras que el líquido sobrenadante se filtra con un filtro de jeringuilla de 0,2 μm . Este proceso se repite hasta realizar un total de 4 intercambios. Al finalizar, los sobrenadantes se mezclan y se analizan las propiedades

electroquímicas. Finalmente, se conservan en frío con una gota de HNO_3 concentrado para su posterior análisis químico.

El sólido se lava 3 veces con agua MilliQ. Al finalizar los lavados, los líquidos sobrenadantes se mezclan, se añade una gota de HNO_3 concentrado para evitar precipitaciones y se conserva en frío para su posterior análisis químico. En la Figura 5.2.1.1 se muestra un esquema del proceso.

El sólido se deja secar a temperatura ambiente y se conserva para su posterior caracterización estructural.

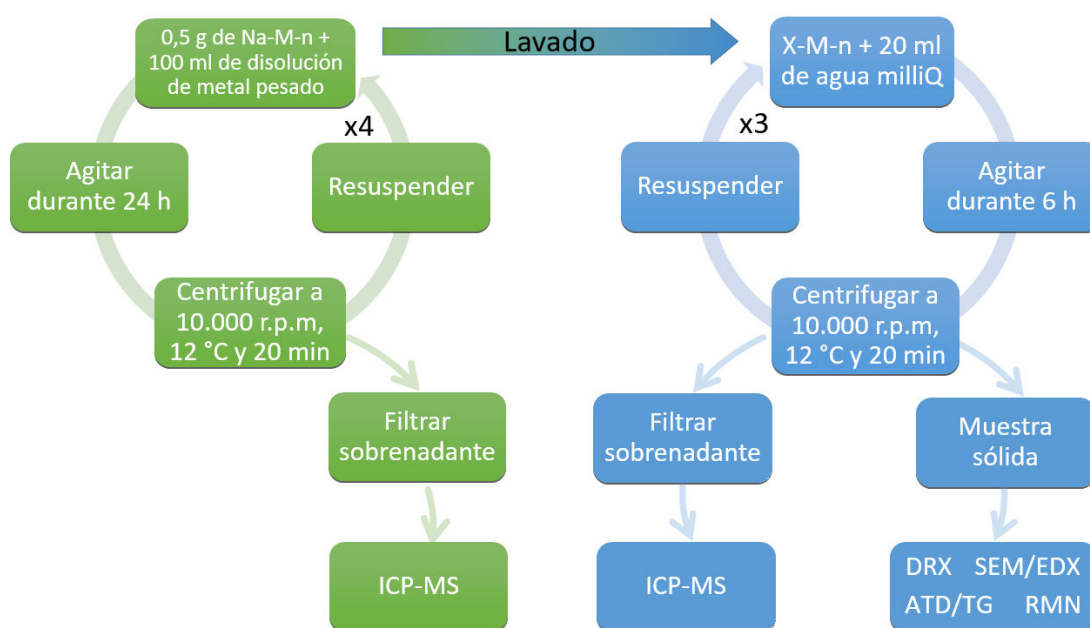


Figura 5.2.1.1. Esquema del proceso de la reacción de intercambio catiónico.

5.2.2. Adsorción de metales pesados

Los procesos de adsorción se llevan a cabo mezclando 0,5 g del adsorbente (Na-M-n, EA-M-n o MEA-M-n) con 50 ml de una disolución acuosa del metal o metales pesados con una concentración total 25 mM. En las adsorciones conjuntas, la concentración de cada catión de metal pesado es 12,5 mM para la adsorción de dos componentes y 8,3 mM para el experimento con 3 metales pesados. En todos los casos, las disoluciones de mercurio se ajustan por debajo de pH 1,5 para conseguir la disolución completa de la sal.

La mezcla se mantiene en agitación constante en un agitador rotativo durante 4 semanas a 50 r.p.m. Pasado ese tiempo, la mezcla se separa por centrifugación a una velocidad de 10.000 r.p.m. a 12 °C durante 20 min. El líquido sobrenadante se filtra con un filtro de jeringuilla de 0,2 μm , se analiza las propiedades electroquímicas antes de añadirle una gota de HNO_3 concentrado para evitar precipitaciones y se conserva en frío para su posterior análisis químico. El sólido se deja secar a temperatura ambiente y se conserva para su posterior caracterización estructural.

5.2.3. Isotermas de adsorción

Para la realización de las isotermas de adsorción, se mezcla 0,25 g del adsorbente con 25 ml de la disolución del metal con la concentración correspondiente en un tubo de centrífuga. Se mantiene en agitación durante 24 h a 50 r.p.m. La mezcla se separa por centrifugación a 10.000 r.p.m. durante 20 min. El sobrenadante se filtra y se analizan las propiedades electroquímicas. Después, se le añade una gota de HNO_3 concentrado para evitar precipitación y se conserva en frío hasta su análisis químico. El sólido se deja secar a temperatura ambiente y se guarda para su posterior caracterización estructural.

5.3. Viabilidad de escalado de síntesis Na-M-n a escala planta piloto

El último de los objetivos marcados en la Tesis Doctoral es conseguir una síntesis sostenible que pueda transferirse al sector industrial. Con el objeto de determinar los parámetros claves de la reacción de síntesis de Na-M-4 para su posterior escalado industrial, se analizaron las siguientes variables de reacción:

- Estequiometría de la reacción.
- Tipo de molienda.
- Naturaleza de los reactivos.
- Material del pocillo.
- Lavado.

A partir de los resultados obtenidos se propondrá una síntesis tanto para Na-M-4 como para Na-M-2.

5.3.1. Efecto de la estequiometría

Con el objetivo de identificar la tolerancia estequiométrica de los componentes para la síntesis masiva, se ha realizado una síntesis siguiendo los pasos descritos en el apartado 5.1.1 pero con una deficiencia menor del 10% de Al y Mg.

5.3.2. Efecto de la molienda

Como se explicó en el punto 5.1.1, para la obtención de las micas, los precursores se muelen en un mortero de ágata para conseguir un mayor grado de contacto entre los reactivos y mejorar el proceso de síntesis. Sin embargo, para la realización de la síntesis de Na-M-4 a nivel industrial, la molienda manual no es viable, por lo que se realizará de forma mecánica, y para estudiar su efecto en la síntesis de Na-M-4 se realizó la molienda de los componentes empleando un molino orbital de bolas. Para ello se llevó a cabo una síntesis con los mismos precursores y proporciones estequiométricas que se recogen en el punto 5.1.1. La molienda de los precursores se realizó en un molino de bolas de carburo de wolframio con movimiento orbital y a una velocidad de 150 r.p.m.

Como el vaso del molino permite realizar una síntesis con mayor cantidad de mezcla, se realizó también una síntesis con molienda manual del doble de las cantidades estequiométricas de los precursores para comparar los resultados.

5.3.3. Naturaleza de los reactivos

A nivel de laboratorio, los materiales empleados para la obtención de mica sintéticas son productos químicos con un alto grado de pureza. Para conseguir que la producción de mica a nivel industrial sea económicamente más viable se ha estudiado el potencial uso de arcillas naturales como precursores, ya que son más económicas y respetuosas con el medioambiente que los productos empleados en la síntesis a nivel de laboratorio. Las arcillas objeto de este estudio se recogen en la Tabla 5.3.3.1.

Tabla 5.3.3.1. Relación de arcillas naturales empleadas como fuente química y su composición medida por FRX.

Arcilla		Composición química				Fuente
		% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% MgO	% Na ₂ O	
Bentonita	MX-80	62,61	19,37	2,37	2,18	CIEMAT, España
	FEBEX	57,16	17,64	4,53	1,18	CIEMAT, España
Caolinita	Fluka (KF)	49,39	35,15	0,19	0,07	Fluka (CAS: 1318-74-7)
	KGa-2	43,90	38,50	0,03	<0,005	Depósito de arcilla
	KGa-1b	44,20	39,70	0,03	0,013	Depósito de arcilla
Talco		60,80	0,70	31,25	-	Sigma Aldrich

Las cantidades estequiométricas necesarias para cada síntesis se recalcularon (Tabla 5.3.3.2) tras analizar por fluorescencia de rayos X (Tabla 5.3.3.1) la composición química de las arcillas naturales. La síntesis se realiza siguiendo el mismo procedimiento descrito en el apartado 5.1.1.

Tabla 5.3.3.2. Relación de masas (mg) de los precursores para preparar 2 g de Na-M-4 a partir de arcillas naturales.

	Arcilla	SiO ₂	MgF ₂	NaCl	Al(OH) ₃
MX-80	523,7	-	525,3	609,9	341,1
FEBEX	575,3	-	491,4	601,5	331,8
KF	708,0	-	567,5	652,1	72,4
KGa2	733,3	-	566,4	653,2	47,1
KGa1b	741,8	14,6	577,5	666,1	-
Talco	570,9	-	273,9	629,6	525,6

5.3.4. Efecto del pocillo.

En este apartado se va a analizar el efecto que tiene el uso de pocillos de materiales más económicos (alúmina y carburo de silicio). El efecto de la temperatura y el tiempo no se han analizado en esta Tesis porque ya fueron evaluados en un estudio previo y las condiciones óptimas de síntesis en pocillo de platino son 900 °C y 15h.⁵⁻⁶

5.3.5. Efecto del lavado

La escasez de agua es un problema mundial, por lo que, para una síntesis sostenible es crucial analizar la influencia de la cantidad y calidad del agua usada en la fase final de la síntesis. En este sentido se han realizado dos pruebas. En una de ellas, la mica sintetizada en pocillo de platino se ha lavado con una relación de agua:sólido 5 veces menor. En el segundo experimento se ha empleado agua de uso doméstico en lugar de agua destilada.

5.4. Caracterización de líquidos

En los procesos de intercambio y adsorción se analizaron todas las disoluciones que participaron, tanto iniciales como los sobrenadantes, con objeto de conocer la concentración de los distintos cationes involucrados y la estabilidad de los cationes en disolución. A continuación, se exponen las técnicas de caracterización utilizadas para tal fin.

5.4.1. Propiedades electroquímicas

Tanto a las disoluciones iniciales como las sobrenadantes (previo filtrado para eliminar todo el sólido) y antes de acidificarlas se les midieron el pH y la fuerza electromotriz con objeto de identificar la especie de los cationes metálicos más estable presente en las disoluciones. Para este análisis se empleó un pHmetro PC700, Eutech Instruments instalado en el laboratorio del grupo de Materiales de diseño para la energía y medioambiente del ICMS (CSIC-US).

5.4.2. Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS)

A las disoluciones iniciales y a los sobrenadantes se les midieron las concentraciones de Na^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} por ICP-MS. A partir de los valores medidos de las concentraciones iniciales y finales, se pueden estimar la cantidad de sodio desorbido y de metal pesado que se ha incorporado al sólido. El equipo que se ha empleado para este fin consta de un espectrómetro de emisión atómica mediante

fuerza de acoplamiento inductivo, marca HORIBA JOBIN YVON, modelo ULTIMA 2; cámara de generación de hidruros marca HORIBA JOBIN YVON y nebulizador ultrasónico marca CETAC AT+. Dicho equipo se encuentra en los Servicios de microanálisis del CITIUS (US).

Esta técnica permite cuantificar la concentración inicial (C_i , meq/L) y la concentración de equilibrio (C_{eq} , meq/L) de Na^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} . Con estos datos se han calculado los siguientes parámetros:

- La cantidad de Na^+ desorbido ($C_{des}(Na^+)$, meq/kg):

$$C_{des}(Na^+) = \frac{C_{i(Na)} \cdot V_i - C_{eq(Na)} \cdot V_{eq}}{m}$$

Donde V_i es el volumen de la disolución inicial (L), V_{eq} volumen del sobrenadante y m la masa de adsorbente (kg)

- Cantidad de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} adsorbido en las micas (C_{ads} , meq/Kg) :

$$C_{ads} = \frac{C_i \cdot V_i - C_{eq} \cdot V_{eq}}{m}$$

Donde V_i es el volumen de la disolución inicial (L), V_{eq} volumen del sobrenadante y m la masa de adsorbente (kg)

- El coeficiente de distribución de adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} (K_d , L/Kg):

$$K_d = \frac{C_{ads}}{C_{eq}}$$

5.5. Caracterización de sólidos

Todas las muestras sólidas obtenidas en la realización de la Tesis Doctoral se caracterizaron empleando las técnicas más apropiadas para obtener información estructural a largo y corto alcance y de la superficie de los materiales. A continuación, se describen las técnicas utilizadas:

5.5.1. Área superficial total (TSSA)

El área superficial total de las micas sódicas iniciales y de las funcionalizadas se determinó mediante la adsorción de vapor de agua empleando la siguiente fórmula:⁷

$$TSSA = \frac{(g_w - g_m) \cdot N \cdot A \cdot 10^{-18}}{g_m \cdot M}$$

Siendo: g_m la masa de la muestra seca, g_w es la masa de la muestra tras la adsorción del vapor de agua, N el número de Avogadro, A el área de una molécula de agua y M la masa molecular del agua.

Las muestras se secaron durante toda la noche a 80 °C. Posteriormente, se pesaron (g_m) y se introdujeron en un desecador con una humedad relativa de 0,56. Pasados 7 días se pesan y se vuelven a introducir en el desecador durante otros dos días, tras lo que se vuelven a pesar para comprobar que no ha habido variación en la masa (g_w) y, por tanto, que se ha adsorbido la máxima cantidad de agua.

5.5.2. Área superficial por adsorción de nitrógeno

La superficie externa de las caolinitas naturales se midió por isoterma de adsorción de nitrógeno a -196 °C usando un Micromeritics modelo ASAP 2010. Las muestras se secaron a 100 °C toda la noche en vacío antes de realizar la medida de adsorción de nitrógeno. Las medidas se realizaron en el Servicio de Caracterización Funcional del CITIUS (US).

5.5.3. Potencial Zeta

Para conocer la carga superficial de las micas sódicas y funcionalizadas se determinó el potencial Zeta en un Brookhaven 90Plus en los laboratorios del CETMIC-CONICET de La Plata (Argentina). Para ello se midió la movilidad electroforética que se convirtió en valores de potencial zeta usando la ecuación de Smoluchowski.⁸ Para cada medida, se dispersaron 40 mg de muestra en 40 ml de una disolución de KCl 10^{-3} M, la suspensión se agitó, se midió el pH y su valor se denominó pH natural. Para evaluar el cambio del potencial Zeta frente al pH, el pH de la suspensión se ajustó utilizando disoluciones diluidas de HCl y KOH, seguido de

agitación magnética hasta alcanzar el equilibrio. En general, el rango de pH cubierto estuvo entre 2,5 y 11,0, la muestra MEA-M-2 precipitó a $\text{pH} \leq 4,0$ y, por lo tanto, el rango de pH cubierto en este caso fue entre 4,0 y 11,0.

5.5.4. Distribución de tamaño de partículas

El tamaño de partículas en suspensión se midió usando un analizador de tamaño de partícula por difracción láser (Mastersize 2000 modelo Hydro2000SM, Malvern Instrument Ltd., UK) en los laboratorios del CETMIC-CONICET (La Plata - Argentina).

5.5.5. Análisis termogravimétrico diferencial y termogravimetría (ATD/TG)

El análisis termogravimétrico se ha empleado para conocer la cantidad de agua que contienen las diferentes muestras. Además, las pérdidas de masa medidas por TG permiten conocer la cantidad de cadena orgánica presente en las micas antes y después del intercambio y de las adsorciones. Las gráficas de DTG proporcionan información sobre la estabilidad térmica de los cationes orgánicos. En estas medidas se utilizó un TA Instruments, modelo SDT-Q600, provisto de balanza horizontal. Los productos estudiados se sometieron a un programa de calentamiento de 25 °C a 850 °C, con una velocidad de 10°C/min, y flujo de aire. El sistema está provisto de un termopar Pt/Pt-Rh que permite realizar medidas directas de la temperatura en los crisoles de la muestra y de la alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, utilizada como sistema de referencia). Estos análisis se realizaron en el Servicio de Caracterización Funcional del CITIUS (US).

5.5.6. Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS)

Para conocer la cantidad de MEA presente en las micas funcionalizadas, se midió la concentración de azufre en las muestras por ICP-MS. Las medidas se llevaron a cabo en el Servicio de Microanálisis del CITIUS (US) usando un espectrómetro de emisión atómica mediante fuente de acoplamiento inductivo, marca HORIBA JOBIN YVON, modelo ULTIMA 2; cámara de generación de hidruros marca HORIBA JOBIN YVON y nebulizador ultrasónico marca CETAC AT+.

5.5.7. Difracción de rayos X (DRX)

A todas las muestras sólidas se les realizó un análisis estructural mediante Difracción de Rayos X (DRX). Se usó el método semicuantitativo del laboratorio de Rayos X del CITIUS (US) ($\Delta 2\theta=1-70^\circ$; paso=0,015°; t=0,1s; condiciones del tubo: 40 kV y 30 mA). El equipo utilizado es un difractómetro de polvo $\theta:\theta$ marca Bruker (modelo D8 Advance A25) de anticátodo de Cu, juego de rendijas incidentes fijas, rendijas soller, filtro de níquel en el haz difractado, detector lineal, opción de giro de la muestras durante el análisis e intercambiador de muestras automático de 90 posiciones.

5.5.8. Microscopía electrónica de barrido /espectroscopía de energía de dispersión de rayos X (SEM/EDX)

Para estudiar la morfología y composición elemental de las fases tras los intercambios catiónicos se ha empleado la microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX). Para ello, se usó un equipo SEM marca JEOL (Modelo JSM 5400), trabajando a 20 kV, instalado en el Servicio de Microscopia del ICMS (CSIC-US). Este equipo lleva acoplado un sistema de energía dispersiva de rayos X (EDX) (Oxford Link ISIS) que permite realizar análisis químico de las muestras usando un detector de Si/Li con una ventana de Be.

5.5.9. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (IR-FT)

El estudio de la estructura a corto alcance se realizó mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IR-FT). Los espectros de IR-FT se obtuvieron en el rango $4000-300\text{ cm}^{-1}$ por el Servicio de Espectroscopia del ICMS (CSIC-US) empleando un JASCO FT/IR-6200 IRT-5000, usando pastillas hechas con KBr.

5.5.10. Resonancia magnética nuclear de estado sólido (RMN)

El análisis del orden estructural a corto alcance se ha realizado mediante la técnica de Resonancia Magnética Nuclear de Sólidos (RMN). Los espectros se han adquirido usando programas de pulso simple en un equipo Bruker DRX 400, equipado con una sonda multinuclear (Servicio Central de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Córdoba). Las muestras sólidas se empaquetaron en rotores cilíndricos de zirconia de 3,2 mm de diámetro y se giraron bajo el ángulo mágico a una frecuencia de 10 kHz.

Los espectros de ^1H se obtuvieron usando un ancho de pulso de 2,25 μs (corresponde a un pulso $\pi/2$) y un tiempo de espera de 5 s. Para los espectros de ^{19}F se usó un pulso de 2,9 μs que corresponde con un pulso $\pi/2$ y un tiempo de espera de 2 s. Los espectros de ^{13}C se obtuvieron a 104,26 MHz, el pulso simple con desacoplamiento de protón se obtuvo con un ancho de pulso de 2,5 μs (longitud de pulso $\pi/2 = 7,5 \mu\text{s}$) y un tiempo de espera de 2 s. Los espectros de ^{23}Na se adquirieron a una frecuencia de 105,84 MHz con un pulso de 0,75 μs ($\pi/12$), y tiempo de espera de 0,1 s. Los espectros de ^{29}Si se adquirieron a una frecuencia de 79,49 MHz, usando valores de anchura de pulso de 2,66 μs ($\pi/6$), cada 3 s. Los espectros de ^{27}Al se registraron a 104,26 MHz, empleando valores de anchura de pulso de 0,38 μs ($\pi/20$) y tiempos de espera de 0,5 s.

Los valores de desplazamiento químico se expresan en ppm, empleándose como referencia externa el tetrametilsilano para los núcleos ^1H , ^{13}C y ^{29}Si , NaF para ^{19}F y una disolución AlCl_3 y NaCl 0,1 M para el ^{27}Al y ^{23}Na , respectivamente.

5.5.11. Fluorescencia de rayos X (FRX)

Se realizó un análisis por FRX de las arcillas naturales para obtener información sobre su composición química. Los análisis se realizaron usando un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X marca Panalytical (modelo AXIOS) de tubo de Rh, ubicado en el laboratorio de Rayos X del CITIUS (US). Presenta dos detectores, uno de centelleo y otro de flujo y permite el análisis químico cualitativo y cuantitativo desde el oxígeno al uranio en un amplio rango de concentraciones, desde componentes mayoritarios a trazas.

5.6. Bibliografía

1. Alba, M. D.; Castro, M. A.; Naranjo, M.; Pavon, E., Hydrothermal reactivity of Na-n-micas (n=2, 3, 4). *Chemistry of Materials* **2006**, *18* (12), 2867-2872.
2. Kalpakli, Y.; Cansev, H., Strutural effect of cationic surfactant on heavy metal removal capacity of raw sepolite. *Indian Journal of Chemical Technology* **2018**, *25* (1), 61-67.
3. Stathi, P.; Litina, K.; Gournis, D.; Giannopoulos, T. S.; Deligiannakis, Y., Physicochemical study of novel organoclays as heavy metal ion adsorbents for environmental remediation. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *316* (2), 298-309.
4. Wang, A.; Chu, Y.; Muhmood, T.; Xia, M.; Xu, Y.; Yang, L.; Lei, W.; Wang, F., Adsorption properties of Pb²⁺ by amino group's functionalized montmorillonite from aqueous solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2018**, *63* (8), 2940-2949.
5. Alba, M. D.; Castro, M. A.; Naranjo, M.; Mar Orta, M.; Pavon, E.; Carolina Pazos, M., Evolution of Phases and Al-Si Distribution during Na-4-Mica Synthesis. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (41), 20084-20090.
6. Naranjo, M.; Castro, M. A.; Cota, A.; Osuna, F. J.; Pavon, E.; Alba, M. D., Synthesis temperature effect on Na-Mica-4 crystallinity and heteroatom distribution. *Microporous and Mesoporous Materials* **2015**, *204*, 282-288.
7. Branson, K.; Newman, A. C. D., Water sorption on ca-saturated clays: i. Multilayer sorption and microporosity in some illites. *Clay Minerals* **1983**, *18*, 277-287.
8. Sze, A.; Erickson, D.; Ren, L.; Dongqing, L., Zeta-potential measurement using the Smoluchowski equation and the slope of the current-time relationship in electroosmotic flow. *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, *261* (2), 402-410.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de la presente Tesis Doctoral se han dividido en 3 grandes bloques. En el primero de ellos, (sección 6.1), se estudia tanto la eficiencia como los cambios estructurales a largo y corto alcance de las micas de alta carga tras su funcionalización con dos cationes orgánicos diferentes: etilamonio (EA) y mercaptoetilamonio (MEA). A continuación, se evaluará la capacidad de adsorción de metales pesados de las micas y cómo se modifica dicha capacidad por la presencia de grupos funcionales amonio y/o tioles (sección 6.2). Por último, se analizará el efecto que produce el cambio de variables de síntesis en la obtención de Na-M-n ($n = 2$ y 4), con el objetivo de conseguir una síntesis viable y sostenible a nivel industrial (sección 6.3).

6.1. Funcionalización de las Micas.

Como se expuso en el capítulo 2, la capacidad de retención de metales pesados en arcillas naturales puede aumentar al intercambiar los cationes interlaminares inorgánicos con cationes orgánicos y por la presencia de grupos tioles. Con este fin se han realizado dos intercambios catiónicos en Na-M-n: con cationes de etilamonio, EA ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$), y de mercaptoetilamonio, MEA ($\text{SHC}_2\text{H}_4\text{NH}_3^+$) (Figura 6.1.1). Ambos cationes tienen una longitud de cadena similar, pero en el primer caso sólo hay un grupo funcional amonio, y en el segundo además un grupo tiol, lo cual permitirá analizar la influencia de ambos grupos funcionales en la retención de metales pesados.

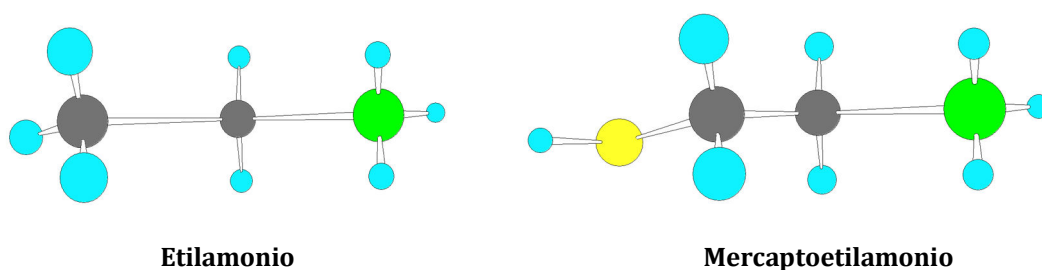


Figura 6.1.1. Moléculas de etilamonio (EA) y mercaptoetilamonio (MEA). Esfera celeste: H, esfera gris: C, esfera verde: N y esfera amarilla: S.

6.1.1. Micas funcionalizadas con etilamonio

Difracción de Rayos X

Para estudiar cómo afecta a la dimensión del espaciado interlaminar el intercambio de los cationes sodio por la cadena de alquilamonio, se llevó a cabo un análisis de las reflexiones 001 obtenidas por Difracción de Rayos X (DRX).

El diagrama de DRX (Figura 6.1.1.1) en el rango $4-9\ 2\theta$ de las micas sódicas se caracteriza por una única reflexión 001 que corresponde a un espaciado basal de 1,21 nm debido a los cationes sodio hidratados.¹

Al sustituir el catión sodio interlaminar por cationes de alquilamonio, estos pueden adquirir diferentes configuraciones y producir distintos espaciados basales (d_{001}), como se observa en la Figura 6.1.1.2.² Teniendo en cuenta las limitaciones estéricas, se puede deducir la disposición que tendrá la cadena orgánica en el espaciado interlaminar. Para ello, se define el área equivalente del espacio interlaminar (A_e) y el área que ocupa el catión (A_c) como:³

$$A_c = 0,0572 \cdot n_c + 0,14 \text{ (nm}^2\text{)}$$

$$A_e = \frac{a \cdot b}{\xi} \text{ (nm}^2\text{)}$$

donde n_c = número de carbono de la cadena orgánica; ξ = densidad del catión interlaminar (carga media de la lámina en eq/ (Si, Al)₄O₁₀) y a y b son los parámetros de red (0,534 y 0,925 nm respectivamente para Na-M-n).

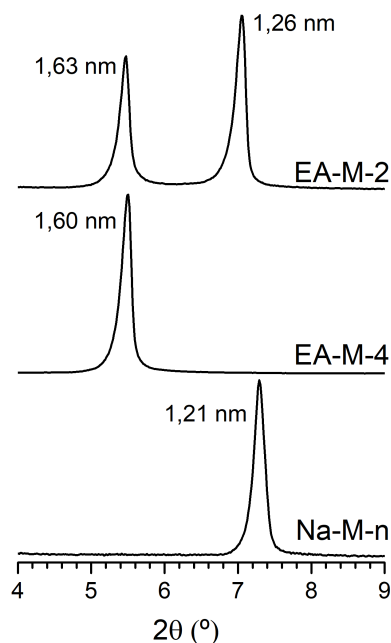


Figura 6.1.1.1 DRX de Na-Mica-n (n= 2 y 4) (inferior), EA-M-4 (central) y EA-M-2 (superior)

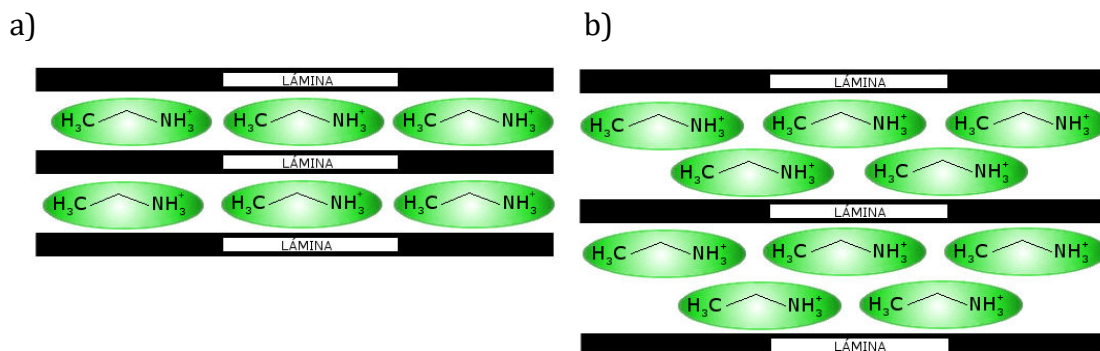


Figura 6.1.1.2. Esquema de las posibles disposiciones de cadenas de EA en la interlámina de la Mica. a) monocapa paralela y b) bicapa paralela.

La transición entre monocapa/bicapa ocurre cuando el área por catión de alquilamonio es igual al área equivalente ($A_c=A_e$). En la Tabla 6.1.1.1 se muestran los valores calculados para el proceso de intercambio con etilamonio.

La carga total de las micas determina la disposición óptima del catión EA en la interlámina. Mientras que la relación $A_c/A_e \approx 1$ de EA-M-4 favorece una disposición

en bicapa paralela, la relación $A_c/A_e \approx 0,5$ de EA-M-2 favorece una disposición en monocapa paralela (Tabla 6.1.1.1).⁴

El difractograma de DRX de EA-M-4 (Figura 6.1.1.1) presenta una única reflexión 001 a un valor de 2θ que corresponde a un espaciado basal de 1,60 nm, típico de una disposición tipo bicapa paralela, como se predijo en las consideraciones geométricas. Sin embargo, el patrón de difracción de rayos X de EA-M-2 muestra dos reflexiones que corresponden a un espaciado basal de 1,62 nm y 1,26 nm. El espaciado basal mayor se atribuye a una disposición de la cadena orgánica en bicapa paralela, a pesar de que la relación A_c/A_e calculada predice la disposición en monocapa paralela. El segundo espaciado basal a 1,26 nm se puede deber a la presencia de sodio hidratado no intercambiado en el espacio interlaminar o a la configuración en monocapa paralela de la cadena orgánica.

Tabla 6.1.1.1. Valores de área del catión (A_c), área equivalente (A_e) y la relación A_c/A_e .

Muestra	A_c (nm ²)	A_e (nm ²)	A_c/A_e
EA-M-4	0,254	0,247	1,030
EA-M-2	0,254	0,494	0,515

Análisis térmico diferencial/ termogravimétrico

El análisis termogravimétrico permite calcular la cantidad de materia orgánica que se ha incorporado a las micas, además del grado de hidratación de éstas.

En la Figura 6.1.1.3 se comparan las curvas de DTG de las micas funcionalizadas con las curvas de DTG de sus micas iniciales y del etilamonio. Se distinguen 2

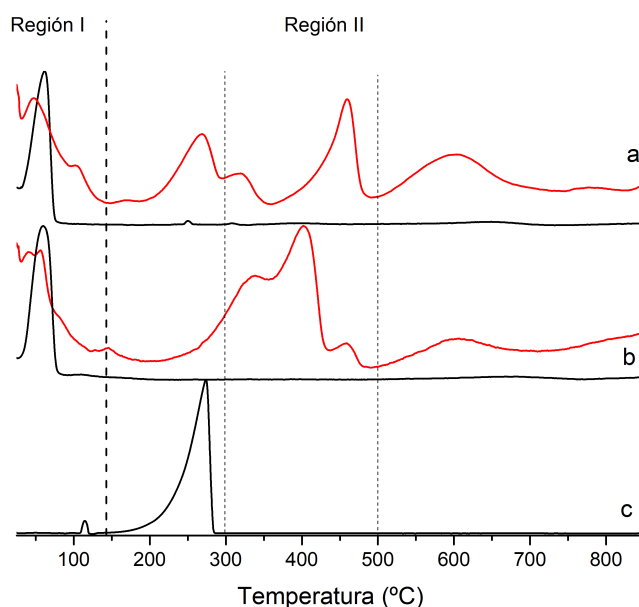


Figura 6.1.1.3. Gráfica de DTG: a) Na-M-4 (negro) y EA-M-4 (rojo), b) Na-M-2 (negro) y EA-M-2 (rojo) y c) etilamonio.

regiones en todas las curvas, en la región I (25-150 °C) se produce la pérdida de agua de coordinación de los cationes interlaminares,⁵ mientras que en la región II (150

°C a los 850 °C) se produce la descomposición de la cadena orgánica.⁵ La cantidad de surfactante adsorbido se calcula a partir de la pérdida de masa en este último rango. En la Tabla 6.1.1.2 se recogen las pérdidas de masa en ambas regiones, el agua adsorbida total y el porcentaje de la CEC satisfecho por el catión de alquilamonio.

Tabla 6.1.1.2. Tabla de pérdida de masa, porcentaje del catión orgánico adsorbido en función de la CEC (% CEC) y contenido de agua de la muestra funcionalizada con EA.

Muestra	Pérdida de masa (%)		% CEC ^a	mol H ₂ O por mol mica
	25 °C-150 °C	150 °C-850 °C		
Na-M-4	6,3	2,0	-	3,0
EA-M-4	4,6	15,7	66,9	2,3
Na-M-2	6,8	1,8	-	3,1
EA-M-2	3,3	11,3	85,4	1,5

^a % de CEC satisfecho por el catión orgánico calculado en base a la fórmula química $A_xNa_{n-x}[Si_{8-n}Al_n]Mg_6O_{20}F_4$ (n=2 o 4 y A es el catión orgánico).

En la región I, se observa una pérdida de masa por la eliminación de agua de coordinación tanto en las micas sódicas (ca. 6,5 %) como en las micas funcionalizadas (ca. 4 %) mucho mayor que la observada en el EA (ca. 1,9 %).

En la región II (150-850 °C), la cadena orgánica (EA) se descompone totalmente a ca. 275 °C. En este rango se produce una pérdida de masa (ca. 2%) en las micas sódicas correspondiente a la deshidroxilación.⁶ Aunque la mica es fluorada, una pequeña cantidad de F⁻ puede sustituirse por OH⁻, dando lugar a este comportamiento.⁷

En el caso de las micas funcionalizadas, se observan 3 rangos de temperaturas asociadas a pérdidas de masa. El primer rango, 150-300 °C, se debe a la descomposición de las moléculas orgánicas débilmente adsorbidas⁵; el segundo, 300-500 °C, se asocia a la degradación de los iones alquilamonio interlaminares⁵; mientras que en el tercero, por encima de 500 °C, se produce la descomposición de los residuos intermedios carbonaceos.⁵

En la muestra EA-M-4 se observan pérdidas de masa en los tres rangos anteriores con una pérdida total de masa del 15,7 %, mientras que en la muestra EA-M-2 la pérdida de masa se produce principalmente en los dos últimos rangos y con

una pérdida total inferior que en EA-M-4 (11,3 %). La pérdida de masa de EA-M-4 en el primer rango de temperatura (150-300 °C) indica que parte del alquilamonio se encuentra débilmente adsorbido en la superficie como par iónico.

El número de moléculas de agua por celda unidad en las micas sódicas es ligeramente menor al observado en esmectitas y vermiculitas (ca. 4).⁸ Este valor se puede explicar por la interacción electrostática tan elevada existente entre los cationes sodio interlaminares y la carga negativa de las láminas de las micas.⁹

En el caso de las micas funcionalizadas, la cantidad de agua de coordinación es menor que en las micas originales (Tabla 6.1.1.2), debido al carácter hidrofóbico de la cadena orgánica. Este descenso de la cantidad de agua es más pronunciado en la EA-M-2.

A partir del análisis por TG del rango 150-850 °C, se obtiene la cantidad de cadena orgánica presente en ambas micas. En EA-M-4 el catión orgánico satisface un 66,9 % de la CEC de la mica, mientras que en EA-M-2 el porcentaje es mayor (85,4%). La funcionalización de Na-M-2 es, por tanto, más efectiva que la de Na-M-4 debido a que Na-M-2 tiene menor carga laminar lo que facilita el intercambio catiónico.¹⁰ El mayor % CEC satisfecho por EA explica que EA-M-2 tenga menos cantidad de agua que EA-M-4.

Características texturales y reológicas

El área superficial total (TSSA) se determinó mediante la adsorción de vapor de agua a una humedad relativa de 0,56 y los resultados se muestran en la Tabla 6.1.1.3. Los valores de TSSA de las micas sódicas son bajos comparados con los mostrados por las arcillas naturales (700-900 m²/g).¹¹⁻¹² Esto se debe al incremento en la interacción electrostática entre el catión sodio y la lámina, que inhibe el hinchamiento de la mica y, por tanto, disminuye la absorción de agua interlaminar (Tabla 6.1.1.2).¹³⁻¹⁴ Los valores de TSSA disminuyen drásticamente al realizar la funcionalización (Tabla 6.1.1.3) siendo menor cuanto mayor es el grado de funcionalización de la mica (Tabla 6.1.1.2), ya que el carácter hidrofóbico de la

Tabla 6.1.1.3. Área superficial total (TSSA) de las micas iniciales y funcionalizadas con EA.

Muestra	TSSA (m²/g)
Na-M-4	247,4
EA-M-4	109,9
Na-M-2	316,4
EA-M-2	74,6

cadena orgánica inhibe la adsorción del vapor de agua.¹⁵ Un comportamiento similar se observó en montmorillonitas y caolinitas saturadas con cationes de alquilamonio.¹⁶

Los filosilicatos 2:1 poseen dos tipos de carga eléctrica, una carga negativa laminar constante debido a las sustituciones isomórficas y otra carga en los bordes que es dependiente del pH.¹⁵ Para muchos filosilicatos 2:1 la carga de los bordes corresponde al 20 % de la carga total⁵ y el valor del potencial Zeta es una curva horizontal (aprox. -20 mV) sin cambios significativos en todo el rango del pH.^{11, 17-20} Sin embargo, en las micas de alta carga, Na-M-n (n=2 y 4), el potencial Zeta (Figura 6.1.1.4) cambia significativamente con el pH. A pH por debajo de 3,5, el potencial Zeta es positivo debido a la carga de borde creada por la presencia de sitios heterogéneos -SiOH y -AlOH,²¹ y a pH mayor de 3,5 el potencial Zeta es negativo, con un valor casi constante en el rango de pH 5-9 (aprox. -25 mV, valor de carga permanente típica de filosilicatos 2:1¹¹). A pH superior a 9, el potencial Zeta es más negativo, siendo este cambio más pronunciado en Na-M-4 que en Na-M-2. La bajada del potencial zeta a valores más negativos en el rango de pH básico puede deberse a grupos hidroxilos generados por la rotura de la capa octaédrica.²¹

En ambas micas sódicas, el pH del punto de carga cero (*pzc* por sus siglas en inglés) o punto isoelectrico se encuentra por debajo de 3,5 (Figura 6.1.1.4) siendo más ácido que en montmorillonitas, donde el potencial Zeta no presenta dependencia con el pH ($pzc \approx 5$)²²⁻²³ o pirofilita cuya carga superficial depende del pH ($pzc = 4,2$).²⁴ El comportamiento mostrado por las micas sintéticas se puede deber a su alta carga permanente (carga laminar) que acentuaría el carácter ácido de la superficie,²⁵ provocando una bajada del pH del punto isoelectrico (*pzc*). El pH de *pzc* de Na-M-4 es mayor que en Na-M-2 a pesar de tener mayor carga laminar. Esto se debe, por un lado, a que el catión sodio interlaminar está parcialmente coordinado con los oxígenos basales de la capa tetraédrica de Na-M-4,⁹ lo que provoca una reducción de la carga laminar²⁶ y un incremento en el pH del *pzc*. Por otro lado, la contribución de la carga de borde es más importante cuanto menor es el tamaño de partícula y como se observa en la Tabla 6.1.1.4, el tamaño de partícula de Na-M-4 es menor que en Na-M-2, lo que contribuye al incremento del valor de pH de *pzc*.²⁷

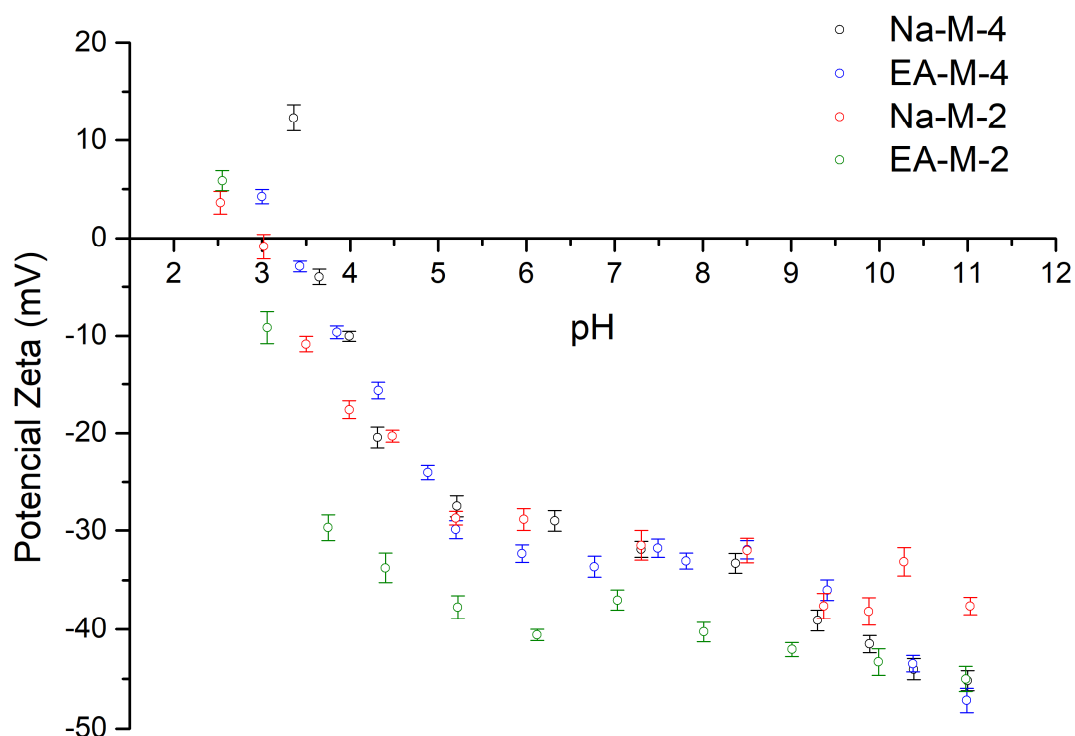


Figura 6.1.1.4. Curva de potencial Zeta de Na-M-4 (negro), EA-M-4 (azul), Na-M-2 (rojo) y EA-M-2 (verde).

El potencial Zeta de las micas funcionalizadas presenta un comportamiento similar al de las micas sódicas, a pH inferior a 3,5 el potencial Zeta es positivo, a pH superior a 3,5 el potencial Zeta es negativo, siendo más negativo al aumentar el pH. También muestran una meseta en el rango de pH 5-9. El pzc de las organomicas es inferior al de sus micas originales, siendo mayor esta diferencia en la mica de mayor carga. La configuración en bicapa paralela del catión orgánico deducida por DRX no favorece la incorporación del NH_3^+ en los huecos pseudohexagonales y, por tanto, disminuye el apantallamiento de la carga laminar producido en las micas sódicas, en las que el catión sodio forma complejos de esfera interna²⁶ y es el responsable de la bajada del valor de pH del pzc en la EA-M-4 y EA-M-2.

Tabla 6.1.1.4. Tamaño de partícula de las micas iniciales y funcionalizadas

Muestra	Tamaño de partícula $D_{50\%}$ (μm)
Na-M-4	3,7
EA-M-4	3,8
Na-M-2	4,9
EA-M-2	4,4

Espectroscopía RMN

Para obtener información más detallada sobre la disposición de las moléculas de alquilamonio en el espacio interlaminar, las muestras se analizaron por ^{23}Na y ^{13}C RMN.

En la Figura 6.1.1.5 se recogen los espectros de ^{23}Na RMN para las micas sódicas y organomicas. El espectro de las micas sódicas se caracteriza por 3 señales. La señal principal, que aparece en el rango

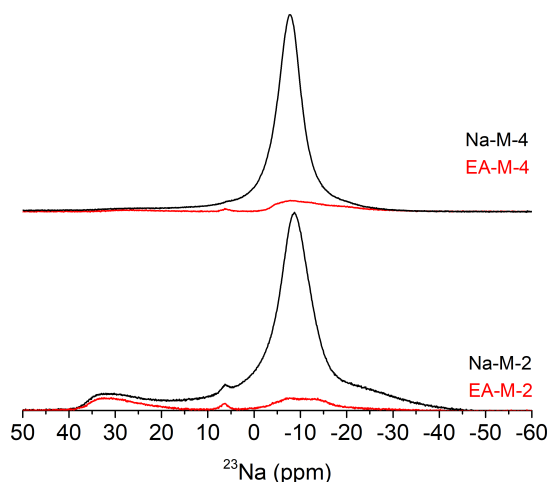


Figura 6.1.1.5. Espectro ^{23}Na RMN de las micas iniciales (negro) y de las micas funcionalizadas con EA (rojo).

entre 0 ppm y -25 ppm, corresponde al sodio hidratado por una monocapa de moléculas de agua en la interlámina.²⁸ Se observa una segunda señal a ca. 5 ppm de la sodalita²⁹, y finalmente una tercera señal alrededor de 30 ppm debido al sodio no intercambiable ubicado en la capa octaédrica.³⁰

En las muestras funcionalizadas, la posición de las señales no varía, pero sí su intensidad. La señal correspondiente al sodio hidratado prácticamente desaparece en las dos micas funcionalizadas, indicando que casi todo el sodio interlaminar se desorbe. En el caso de EA-M-4, ésta satisface parte de la carga con protones ya que aun desorbiendo prácticamente todo el sodio, la cantidad de cadena orgánica adsorbida no satisface completamente la CEC de la mica (Tabla 6.1.1.2).

En la muestra EA-M-2 se desorbe prácticamente todo el sodio interlaminar. Este hecho, unido al porcentaje de intercambio catiónico obtenido mediante TG (Tabla 6.1.1.2) permite resolver la cuestión planteada en la difracción de rayos X acerca de la configuración de la cadena orgánica en EA-M-2 (Figura 6.1.1.1). En esta mica se observa que existen dos tipos de partículas, una en la que EA forma una bicapa paralela y otra en la que la disposición es en monocapa paralela (Figura 6.1.1.2). EA-M-2 tiene una carga laminar menor que EA-M-4, lo que disminuye la interacción entre la superficie cargada de la mica y el EA. Esto proporciona a la cadena orgánica un mayor grado de libertad para adoptar diferentes disposiciones

y, por ello, se observan dos configuraciones diferentes en el diagrama de DRX de la muestra.¹⁰ En el espectro de ^{23}Na RMN de ambas micas funcionalizadas siguen apareciendo las señales correspondientes a la sodalita y al sodio no intercambiable.

En la Figura 6.1.1.6 se comparan los espectros de ^{13}C RMN de las muestras funcionalizadas con EA con el del etilamonio puro. El espectro del etilamonio presenta dos señales, una a 36,4 ppm correspondiente al carbono del grupo metileno y otra a 15,1 ppm atribuido al carbono del grupo CH_3 .

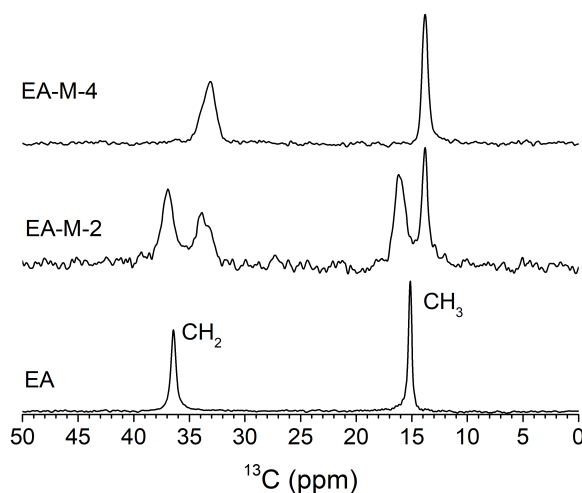


Figura 6.1.1.6. Espectro ^{13}C RMN de las micas funcionalizadas con EA y del etilamonio.

En el espectro de la EA-M-4, estas señales aparecen a frecuencia menores debido a la disposición en bicapa paralela del catión alquilamonio en la interlámina. Este mismo desplazamiento se observó en montmorillonitas funcionalizadas con surfactantes.³¹ Aunque la curva de DTG muestra una pérdida de masa en el rango de 150-300 °C relacionada con cationes de alquilamonio adsorbidos como par iónico, no se observan señales de ^{13}C a las mismas frecuencias que en EA. Por tanto, la pérdida de masa a 300 °C y 500 °C se puede deber a que en EA-M-4 se produce la descomposición de la cadena orgánica en dos fases, una a baja temperatura y otra a alta temperatura.

El espectro de ^{13}C RMN de EA-M-2 muestra dos conjuntos de señales, lo cual está en concordancia con los datos de DRX donde se observaban dos espaciados interlaminares diferentes. Un conjunto de señales aparece a la misma frecuencia que en el espectro de EA-M-4 que correspondería con la disposición en bicapa paralela. El segundo conjunto, que aparece a frecuencias mayores que en el EA, correspondería con la disposición en monocapa paralela.

6.1.2. Micas funcionalizadas con mercaptoetilamonio

Difracción de Rayos X

Los cambios producidos en el espaciado interlaminar por el intercambio de los cationes sodio por cationes de mercaptoetilamonio (MEA) se analizaron por Difracción de Rayos X.

Las consideraciones geométricas que se realizaron en el apartado 6.1.1 no se pueden aplicar a las micas funcionalizadas con MEA ya que la ecuación no contempla la presencia del grupo tiol en la cadena orgánica.

El patrón de difracción de rayos X de MEA-M-4 (Figura 6.1.2.1) muestra una reflexión principal que corresponde a un espaciado basal de 1,65 nm típico de la disposición en bicapa paralela. Además de esta señal, aparece una segunda reflexión de muy baja intensidad debido a una formación en monocapa paralela (1,37 nm) (Figura 6.1.2.2). El diagrama de DRX de MEA-M-2 (Figura 6.1.2.1) muestra tres espaciados basales debido a diferentes configuraciones del catión orgánico: disposición en bicapa paralela (1,63 nm) y disposición intermedia entre bicapa y monocapa (1,57 nm y 1,46 nm), que se puede deber a una monocapa de cadenas orgánicas en disposición no paralela, es decir, formando un cierto ángulo con la lámina (Figura 6.1.2.2).

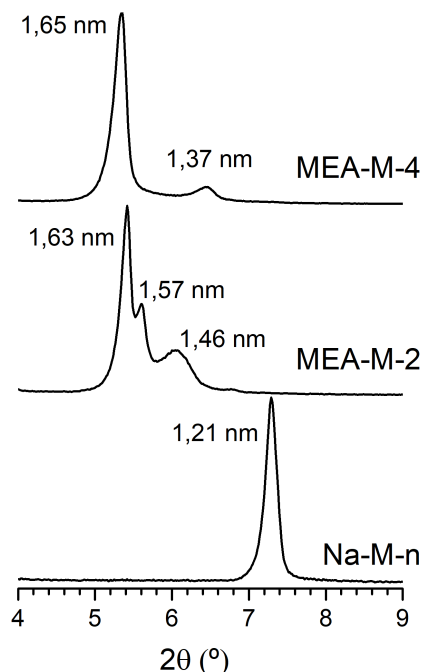


Figura 6.1.2.1. DRX de Na-M-n (n= 2 y 4) (negro), MEA-M-4 (rojo) y MEA-M-2 (azul).

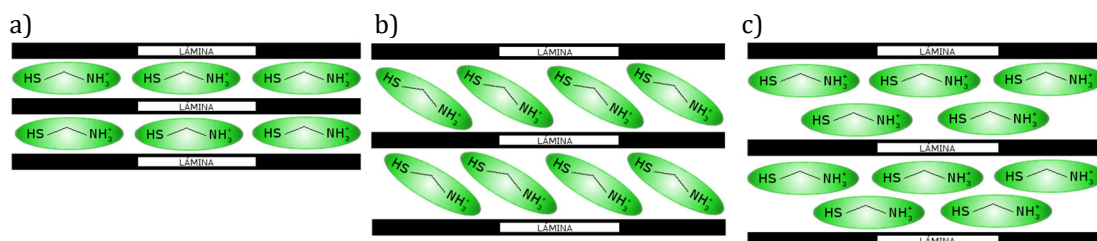


Figura 6.1.2.2. Esquema de las posibles disposiciones de cadenas de MEA en la interlámina de la Mica. a) monocapa paralela, b) monocapa no paralela y c) bicapa paralela.

Como se observó en el capítulo 6.1.1, la funcionalización con EA produce un único estado de hidratación en Na-M-4 y dos en el caso de Na-M-2. Cuando la cadena orgánica tiene un grupo tiol (MEA) el número de espaciados basales aumenta en ambas micas.

Determinación de la cantidad de alquilamonio adsorbido

En la Figura 6.1.2.3 se comparan las curvas de DTG del mercaptoetilamonio con el de las muestras funcionalizadas y de sus micas originales. La curva del MEA (Figura 6.1.2.3 c) muestra una pequeña pérdida de agua en el rango 25-100 °C y la descomposición de la cadena orgánica se produce a una temperatura aproximada de 270 °C. En el caso de las micas funcionalizadas (Figura 6.1.2.3 a y b) también se observa un pico

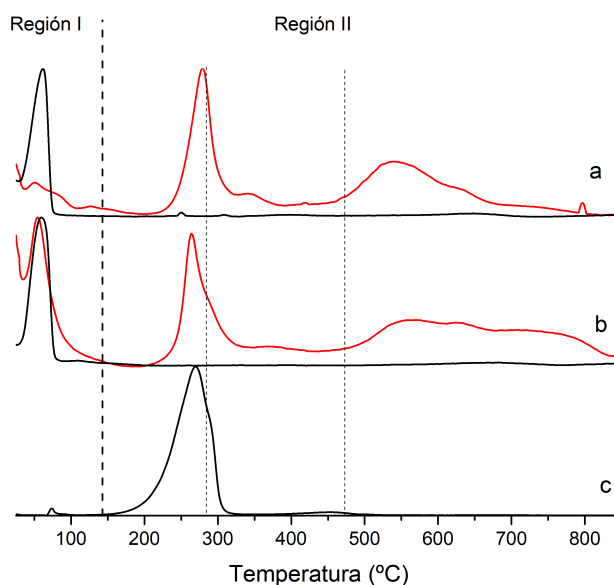


Figura 6.1.2.3. DTG de a) Na-M-4 (negro) y MEA-M-4 (rojo), b) Na-M-2 (negro) y MEA-M-2 (rojo) y c) mercaptoetilamonio (MEA).

entre 25°C y 150 °C en las curvas de DTG asociado a la pérdida del agua de coordinación. Sin embargo, y a diferencia con las muestras funcionalizadas con EA, la mayor pérdida de masa se produce en el rango de temperaturas 150-325 °C por descomposición de la cadena orgánica débilmente adsorbida.⁵ Este mismo comportamiento se ha observado en esmectitas organofuncionalizadas con grupos tioles.³² Finalmente, por encima de 500 °C se descomponen los restos carbonáceos.⁵ En la Tabla 6.1.2.1 se recogen las pérdidas de masa en todas las regiones, el agua adsorbida total y el porcentaje del CEC satisfecho por el catión de alquilamonio calculado por la pérdida de masa entre 150 °C y 850 °C.

La cantidad de agua por catión en la MEA-M-4 es menor que en la mica original, al igual que sucedía en la EA-M-4 (2,3 mol H₂O/mol mica para la EA-M-4 frente a 3,0 H₂O/mol para Na-M-4). Sin embargo, en el caso de la muestra MEA-M-2

ésta posee aproximadamente el mismo número de moléculas de agua que la mica sódica.

Tabla 6.1.2.1. Tabla de porcentaje de catión adsorbido en función de la CEC (% CEC) y contenido de agua de la muestra funcionalizada con MEA.

Muestra	Pérdida de masa (%)		mol H₂O
	25 °C-150 °C	150 °C-850°C	por mol mica
Na-M-4	6,3	2,0	3,0
MEA-M-4	3,3	21,9	1,8
Na-M-2	6,8	1,8	3,1
MEA-M-2	5,7	18,2	2,9

Para conocer el grado de intercambio que se ha conseguido en la funcionalización con MEA se podría emplear, al igual que en la funcionalización con EA, el análisis por TG de las muestras. Pero en el caso de MEA-M-n se puede medir la cantidad de azufre presente en cada muestra por ICP-MS, que es una medida más directa y fiable para conocer la cantidad de MEA presente en las micas que por TG.

Los valores de azufre (grupo tiol) medidos por ICP-MS de MEA-M-n (n= 2 y 4) se muestran en la Tabla 6.1.2.2,³²⁻³⁶ comparada con los datos recogidos de la bibliografía.

La cantidad de grupos tioles en MEA-M-4 es de 3,41 mmol/g, siendo mayor que en MEA-M-2 (3,01 mmol/g), debido a que la Na-M-4 tiene una CEC mayor que Na-M-2. Sin embargo, estas cantidades de MEA suponen un menor grado de funcionalización de MEA-M-4 (73 % CEC) que de MEA-M-2 (122 % CEC). Que el grado de funcionalización en MEA-M-2 sea mayor que la CEC de la mica se puede deber a la presencia de pares iónicos en la superficie. Al igual que sucedía con los cationes de etilamonio, la menor carga laminar de Na-M-2 favorece el intercambio catiónico entre Na⁺ y el MEA.

Tabla 6.1.2.2. Concentración de grupos tioles en las micas sódicas y valores de referencia de la bibliografía.

Adsorbente	Cadena orgánica	mmol tiol/g	Referencia
MEA-M-2	MEA	3,01	Esta Tesis Doctoral
MEA-M-4	MEA	3,41	
Na-Swy-2	MEA	0,240	Env. Sci. Tech. (2000), 34, 4593-4599
Mg-Vermiculita	CYS	0,013	J. Hazard. Mater. (2007), 143, 73-81
Ca-STx-1	CYS	0,012	
Ca-Bentonita	MPTMS	1,15	Appl. Clay. Sci. (2009), 42, 410-414
H-Bentonita	MPTMS	1,76	
Silica	MPTMS	1,40	Chem. Mater. (2002), 14, 2757-2766
Esmectita (Sa)	MPTMS	1,90	Phys. Chem. (2003), 5, 4951-4961
Bentonita (MX80)	MPTMS	0,80	

MEA: mercaptoetilamonio

CYS: cisteína

MPTMS: 3-mercaptopropiltrimetoxilano

Características texturales y reológicas

Los valores de área superficial total (TSSA) se recogen en la Tabla 6.1.2.3. Tras la funcionalización de la mica de mayor carga, el área superficial disminuye drásticamente debido, principalmente, a la menor cantidad de agua por catión en estas muestras (Tabla 6.1.2.1).¹⁵ En la mica de menor carga, el

área superficial disminuye levemente, pasando de 316,4 m²/g (Na-M-2) a 236,3 m²/g (MEA-M-2), al contrario de lo que ocurría en las muestras con EA donde la disminución del área superficial era del 75% aproximadamente. La cantidad de agua en MEA-M-2 (2,9 mol H₂O/mol mica) es similar a la de la mica sódica (3,1 mol H₂O/mol mica), lo que justificaría este comportamiento, al contrario que en la muestra EA-M-2 donde este valor disminuye hasta 1,8 moles H₂O/mol mica.

En la Tabla 6.1.2.3 se presenta también los valores calculados del tamaño de partícula para las micas funcionalizadas con MEA. Se observa que el tamaño de partícula tras la funcionalización es igual en ambas muestras (ca. 4,4 μm). La funcionalización hace que aumente el tamaño de partícula con respecto a Na-M-4,

Tabla 6.1.2.3. Tamaño de partícula, área superficial total (TSSA).

Muestra	TSSA (m ² /g)	Tamaño de partícula D _{50%} (μm)
Na-M-4	247,4	3,7
MEA-M-4	61,1	4,3
Na-M-2	316,4	4,9
MEA-M-2	236,3	4,4

mientras que para la mica de menor carga se produce un descenso de este valor tras la funcionalización. Este mismo comportamiento también lo presenta las muestras funcionalizadas con EA.

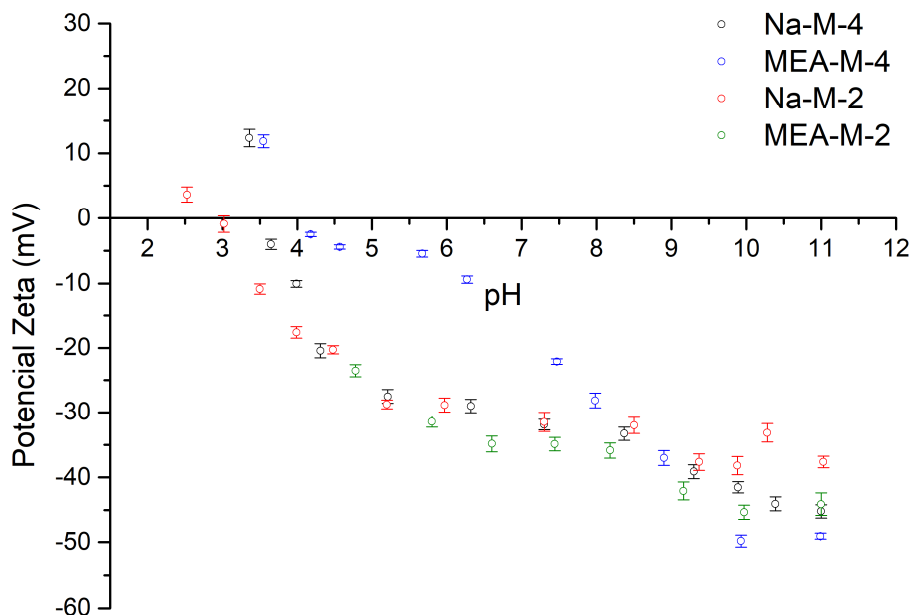


Figura 6.1.2.4. Curva de potencial Zeta de Na-M-4 (negro), MEA-M-4 (azul), Na-M-2 (rojo) y MEA-M-2 (verde).

En la Figura 6.1.2.4 se han representado las curvas de potencial Zeta frente al pH de las muestras sódicas y funcionalizadas con MEA. En la curva de MEA-M-4 se observa que la funcionalización provoca que el potencial sea menos negativo a pH ácido debido a que el grupo tiol se protona fácilmente en este rango (generando $-SH_2^+$) neutralizando parcialmente la carga laminar de la mica. Este hecho hace que el punto de carga cero (pzc) aparezca a valores mayores de pH. En el caso de MEA-M-2, ésta carece de valores por debajo de $pH = 4,5$ ya que se producía la precipitación del sólido. Sin embargo, muestra una evolución del potencial Zeta semejante a Na-M-2.

Espectroscopía RMN

Las muestras funcionalizadas con MEA también se analizaron mediante ^{23}Na y ^{13}C RMN.

En el espectro de ^{23}Na RMN (Figura 6.1.2.5) de MEA-M-4 se observa que tras la funcionalización aún queda una pequeña cantidad de sodio interlaminar en la

mica. Los datos de ICP-MS mostraban que el MEA compensa solo el 73% de la CEC de la mica, por lo que la carga laminar se debe compensar con cationes Na^+ remanentes y protones, al igual que sucedía en la EA-M-4. En el caso del espectro de ^{23}Na RMN de MEA-M-2, se observa que la funcionalización provoca que la señal del sodio hidratado prácticamente desaparezca. Esto concuerda con los datos observados por ICP-MS que mostraban un grado de funcionalización superior al 100 % en MEA-M-2.

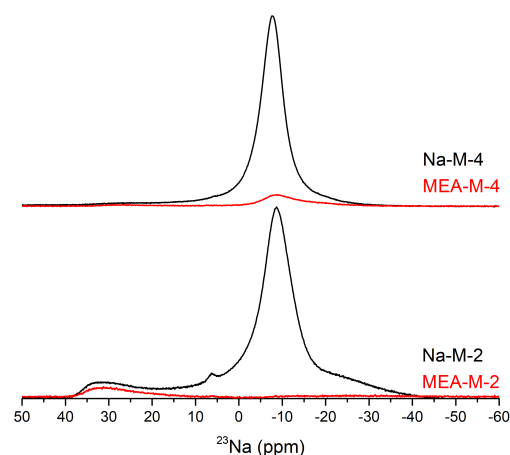


Figura 6.1.2.5. Espectro ^{23}Na RMN de las micas iniciales (negro) y de las micas funcionalizadas con MEA (rojo).

En la Figura 6.1.2.6 se comparan los espectros de ^{13}C RMN de MEA-M-n ($n = 2$ y 4) con el del MEA puro. El espectro del mercaptoetilamonio presenta dos señales principales, una a 44,2 ppm que corresponde al carbono del grupo $\text{CH}_2\text{-SH}$ y la segunda señal que aparece a 24,5 ppm se atribuye al carbono de $\text{CH}_2\text{-NH}_2$. El espectro de MEA-M-2 se caracteriza por cuatro señales que se pueden asignar a dos cationes diferentes deducidas de las simulaciones realizadas con el programa informático ChemDraw[®] 37 (ANEXO 6.1.5.1): $\text{SH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3^+$ (rojo) y $\text{SH}_2^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3^+$ (azul). En el caso de MEA-M-4, el espectro se resuelve mejor ya que al tener menor porcentaje de CEC satisfecha por MEA la cadena orgánica tiene un mayor grado de movilidad. El espectro de ^{13}C RMN de MEA-M-4 presenta, además del conjunto de señales descritos en el espectro de MEA-M-2, dos señales nuevas. Estas dos señales, señaladas con (*) en la Figura 6.1.2.6, se deben a la presencia del Na^+ remanente en la interlámina, que puede aumentar el número de entornos locales diferente del carbono del MEA.³⁸

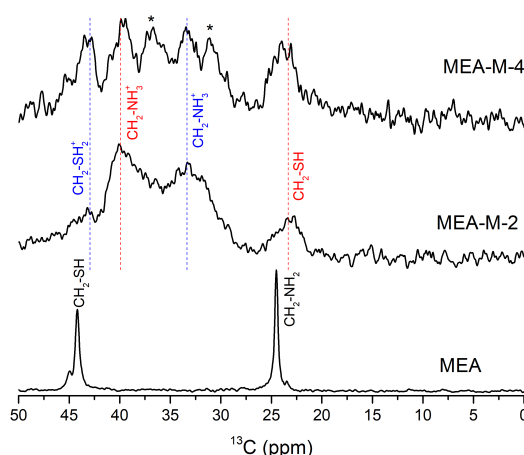


Figura 6.1.2.6. Espectro ^{13}C RMN de las micas funcionalizadas con MEA y del mercaptoetilamonio (MEA).

La presencia de grupo $\text{CH}_2\text{-SH}_2^+$ a pH natural (6,27) está de acuerdo con los datos de potencial Zeta, donde se producía un desplazamiento del potencial a valores menos negativos a pH ácido, explicándose por la protonación del grupo tiol. Además, la intensidad relativa de la señal ^{13}C correspondiente al grupo $\text{CH}_2\text{-SH}_2^+$ es más intensa en la muestra MEA-M-4 que en la MEA-M-2, lo que justifica que en la curva de potencial Zeta no se observen cambios en los valores de potencial Zeta en la MEA-M-2 a pH natural (5,80) con respecto a la sódica.

6.1.3. Conclusiones

El conjunto de resultados presentados en este apartado de funcionalización de las micas permite llegar a las siguientes conclusiones:

1. Se ha conseguido funcionalizar las micas de alta carga, independientemente de su carga laminar, tanto con cationes de etilamonio como con cationes de mercaptoetilamonio. El estado de hidratación final depende tanto de la carga laminar como de la naturaleza del catión.
2. La funcionalización provoca la desorción casi total del sodio interlaminar en ambas micas, sin embargo, la funcionalización es más efectiva en Na-M-2 que en Na-M-4, que compensa parte de la carga laminar con cationes sodio y protones. Ambas micas presentan una mayor concentración de grupos tioles que las arcillas naturales.
3. Tanto la carga laminar como la composición de la interlámina repercuten en las propiedades superficiales y reológicas de las micas.

6.1.4. Bibliografía

1. Alba, M. D.; Castro, M. A.; Naranjo, M.; Orta, M. M.; Pavon, E.; Pazos, M. C., Evolution of phases and Al-Si distribution during Na-4-Mica synthesis. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (41), 20084-20090.
2. Johns, W. D.; Sengupta, P. K., Vermiculite-alkyl ammonium complexes. *American Mineralogist* **1967**, *52* (11-1), 1706-&.
3. Lagaly, G., Layer charge heterogeneity in vermiculites. *Clays and Clay Minerals* **1982**, *30* (3), 215-222.
4. Lagaly, G., Characterization of clays by organic-compounds. *Clay Minerals* **1981**, *16* (1), 1-21.
5. Yang, J. H.; Han, Y. S.; Choy, J. H.; Tateyama, H., Intercalation of alkylammonium cations into expandable fluorine mica and its application for the evaluation of heterogeneous charge distribution. *Journal of Materials Chemistry* **2001**, *11* (4), 1305-1312.
6. Xie, W.; Gao, Z. M.; Pan, W. P.; Hunter, D.; Singh, A.; Vaia, R., Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. *Chemistry of Materials* **2001**, *13* (9), 2979-2990.
7. Alba, M. D.; Castro, M. A.; Naranjo, M.; Pavon, E., Hydrothermal reactivity of Na-n-micas (n=2, 3, 4). *Chemistry of Materials* **2006**, *18* (12), 2867-2872.
8. Balek, V.; Benes, M.; Subrt, J.; Perez-Rodriguez, J. L.; Sanchez-Jimenez, P. E.; Perez-Maqueda, L. A.; Pascual-Cosp, J., Thermal characterization of montmorillonite clays saturated with various cations. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2008**, *92* (1), 191-197.
9. Pavon, E.; Castro, M. A.; Naranjo, M.; Mar Orta, M.; Carolina Pazos, M.; Alba, M. D., Hydration properties of synthetic high-charge micas saturated with different cations: An experimental approach. *American Mineralogist* **2013**, *98* (2-3), 394-400.
10. Lagaly, G., Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics* **1986**, *22* (1), 43-51.
11. Fernandez, M.; Alba, M. D.; Torres Sanchez, R. M., Effects of thermal and mechanical treatments on montmorillonite homoionized with mono- and polyvalent cations: Insight into the surface and structural changes. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2013**, *423*, 1-10.
12. Srodon, J.; Zeelmaekers, E.; Derkowski, A., The charge of component layers of illite-smectite in bentonites and the nature of end-member illite. *Clays and Clay Minerals* **2009**, *57*, 649-671.
13. Liu, X.-D.; Lu, X.-C., A thermodynamic understanding of clay-swelling inhibition by potassium ions. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45* (38), 6300-6303.
14. Mignon, P.; Ugliengo, P.; Sodupe, M.; Hernandez, E. R., Ab initio molecular dynamics study of the hydration of Li⁺, Na⁺ and K⁺ in a montmorillonite model. Influence of isomorphic substitution. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12* (3), 688-697.
15. Swartzen.Sl; Matijevic, E., Surface and colloid chemistry of clays. *Chemical Reviews* **1974**, *74* (3), 385-400.
16. Slabaugh, W. H.; Carter, L. S., Hydrophilic-hydrophobic character of organomontmorillonites. *Journal of Colloid and Interface Science* **1968**, *27* (2), 235-238.

17. Sondi, I.; Biscan, J.; Pravdic, V., Electrokinetics of pure clay minerals revisited. *Journal of Colloid and Interface Science* **1996**, *178* (2), 514-522.
18. Thomas, F.; Michot, L. J.; Vantelon, D.; Montarges, E.; Prelot, B.; Cruchaudet, M.; Delon, J. F., Layer charge and electrophoretic mobility of smectites. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, *159* (2-3), 351-358.
19. Duran, J. D. G.; Ramos-Tejada, M. M.; Arroyo, F. J.; Gonzalez-Caballero, F., Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions - I. Rheological properties and interparticle energy of interaction. *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, *229* (1), 107-117.
20. Lombardi, B. M.; Sanchez, R. M. T.; Eloy, P.; Genet, M., Interaction of thiabendazole and benzimidazole with montmorillonite. *Applied Clay Science* **2006**, *33* (1), 59-65.
21. Hussain, S. A.; Demirci, S.; Ozbayoglu, G., Zeta potential measurements on three clays from Turkey and effects of clays on coal flotation. *Journal of Colloid and Interface Science* **1996**, *184* (2), 535-541.
22. Rand, B.; Pekenc, E.; Goodwin, J. W.; Smith, R. W., Investigation into the existence of edge-face coagulated structures in Na-montmorillonite suspensions. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* **1980**, *76*, 225-235.
23. Permien, T.; Lagaly, G., The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic-compounds. 3. The effect of alcohols on the coagulation of sodium montmorillonite. *Colloid and Polymer Science* **1994**, *272* (10), 1306-1312.
24. Keren, R.; Sparks, D. L., The role of edge surfaces in flocculation of 2:1 clay-minerals. *Soil Science Society of America Journal* **1995**, *59* (2), 430-435.
25. Alba, M. D.; Becerro, A. I.; Castro, M. A.; Perdigon, A. C.; Trillo, J. M., Inherent acidity of aqua metal ions in solids: An assay in layered aluminosilicates. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (17), 3996-4001.
26. Emmerich, K., Spontaneous rehydroxylation of a dehydroxylated cis-vacant montmorillonite. *Clays and Clay Minerals* **2000**, *48* (3), 405-408.
27. Torres Sanchez, R. M.; Genet, M. J.; Gaigneaux, E. M.; dos Santos Afonso, M.; Yunes, S., Benzimidazole adsorption on the external and interlayer surfaces of raw and treated montmorillonite. *Applied Clay Science* **2011**, *53* (3), 366-373.
28. Laperche, V.; Lambert, J. F.; Prost, R.; Fripiat, J. J., High-resolution solid-state nmr of exchangeable cations in the interlayer surface of a swelling mica ^{23}Na , ^{111}Cd , and ^{133}Ns vermiculites. *Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94* (25), 8821-8831.
29. Johnson, G. M.; Mead, P. J.; Dann, S. E.; Weller, M. T., Multinuclear MAS NMR studies of sodalitic framework materials. *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104* (7), 1454-1463.
30. Cattaneo, A. S.; Bracco, S.; Comotti, A.; Galimberti, M.; Sozzani, P.; Eckert, H., Structural characterization of pristine and modified fluoromica using multinuclear Solid-State NMR. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 12517-12529.
31. Zhu, J. X.; He, H. P.; Zhu, L. Z.; Wen, X. Y.; Deng, F., Characterization of organic phases in the interlayer of montmorillonite using FTIR and ^{13}C NMR. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *286* (1), 239-244.
32. Tonle, I. K.; Ngameni, E.; Njopwouo, D.; Carteret, C.; Walcarius, A., Functionalization of natural smectite-type clays by grafting with organosilanes: physico-chemical characterization and application to mercury(II) uptake. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, *5* (21), 4951-4961.

33. Celis, R.; Hermosin, M. C.; Cornejo, J., Heavy metal adsorption by functionalized clays. *Environmental Science & Technology* **2000**, *34* (21), 4593-4599.
34. Walcarius, A.; Etienne, M.; Bessiere, J., Rate of access to the binding sites in organically modified silicates. 1. Amorphous silica gels grafted with amine or thiol groups. *Chemistry of Materials* **2002**, *14* (6), 2757-2766.
35. Ferreira Guimaraes, A. d. M.; Ciminelli, V. S. T.; Vasconcelos, W. L., Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions. *Applied Clay Science* **2009**, *42* (3-4), 410-414.
36. Malferrari, D.; Brigatti, M. F.; Laurora, A.; Pini, S.; Medici, L., Sorption kinetics and chemical forms of Cd(II) sorbed by thiol-functionalized 2:1 clay minerals. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, *143* (1-2), 73-81.
37. Corporation, C. *Chem Draw software*, 7.0.1; 100 CambridgePark Drive Cambridge, MA 02140 USA, 2002.
38. Jaber, M.; Miehé-Brendle, J.; Michelin, L.; Delmotte, L., Heavy metal retention by organoclays: Synthesis, applications, and retention mechanism. *Chemistry of Materials* **2005**, *17* (21), 5275-5281.

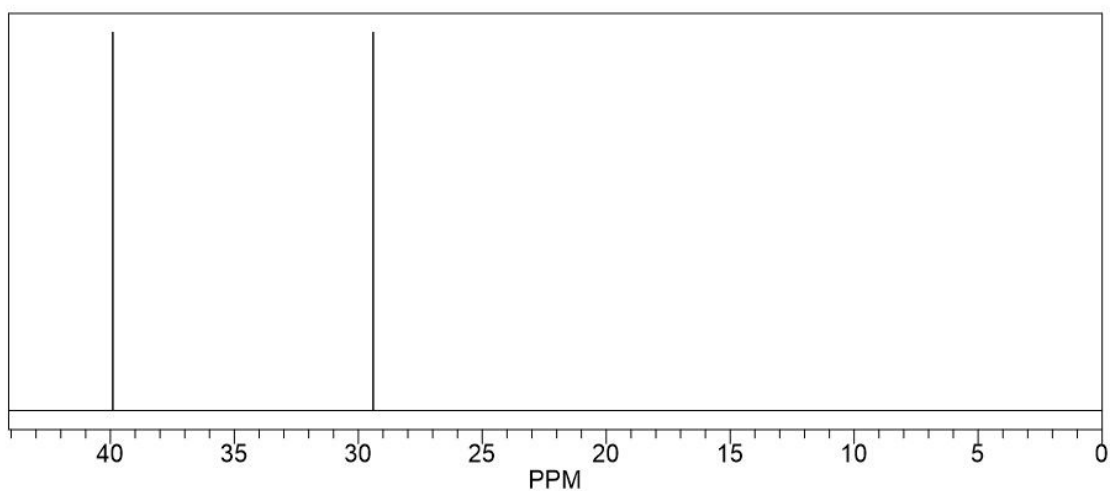
6.1.5. ANEXOS

ANEXO 6.1.5.1 Simulación de espectros ^{13}C RMN de MEA

ChemNMR ^{13}C Estimation



Estimation quality is indicated by color: good, medium, rough



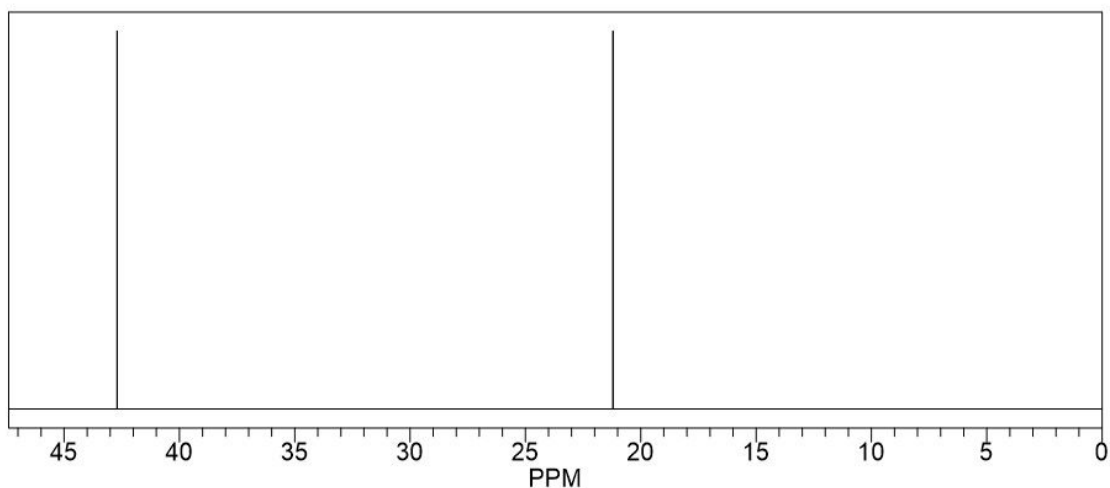
Protocol of the C-13 NMR Prediction: (Lib=S)

Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
CH2	29.4	-2.3	aliphatic
		9.1	1 alpha -C
		11.9	1 alpha -S
		11.3	1 beta -N
		-0.6	general corrections
CH2	39.9	-2.3	aliphatic
		9.1	1 alpha -C
		28.3	1 alpha -N
		11.4	1 beta -S
		-6.6	general corrections

1. Simulación del espectro de SH-CH₂-CH₂-NH₂.

ChemNMR ^{13}C Estimation


Estimation quality is indicated by color: good, medium, rough



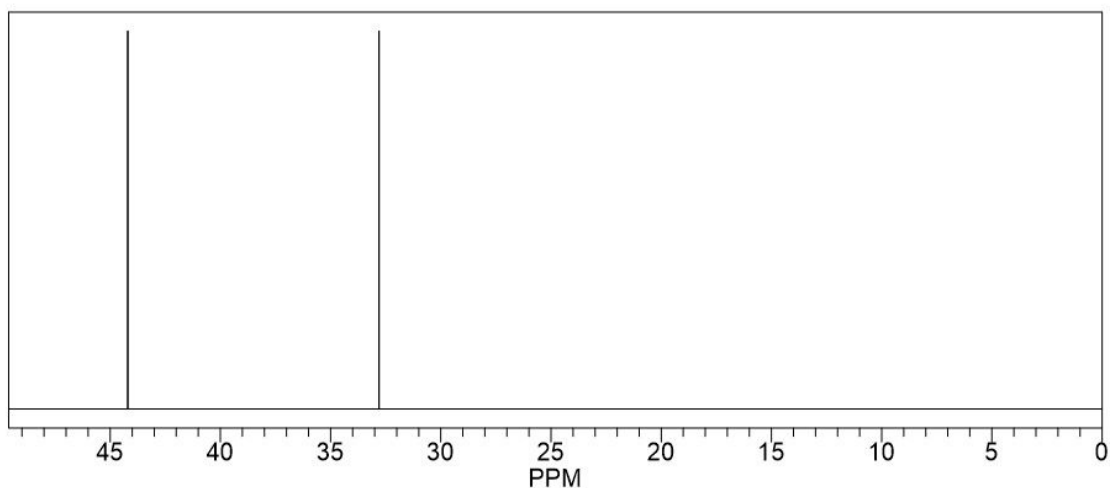
Protocol of the C-13 NMR Prediction: (Lib=S)

Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
CH2	21.2	-2.3	aliphatic
		9.1	1 alpha -C
		11.9	1 alpha -S
		7.5	1 beta -Np
		-5.0	general corrections
CH2	42.7	-2.3	aliphatic
		9.1	1 alpha -C
		26.0	1 alpha -Np
		11.4	1 beta -S
		-1.5	general corrections

2. Simulación del espectro de SH-CH₂-CH₂-NH₃⁺.

ChemNMR ^{13}C Estimation

Estimation quality is indicated by color: good, medium, rough



Protocol of the C-13 NMR Prediction: (Lib=S)

Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
CH2	44.2	-2.3	aliphatic
		9.1	1 alpha -C
		?	1 unknown alpha substituent(s)
		7.5	1 beta -Np
		29.9	general corrections
CH2	33	-2.3	aliphatic
		9.1	1 alpha -C
		26.0	1 alpha -Np
		?	1 unknown beta substituent(s)
			-> 1 increment(s) not found

3. Simulación del espectro de $^+\text{SH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3^+$.

6.2. Capacidad de adsorción de metales pesados.

El estudio de la capacidad de inmovilización de metales pesados en las micas sódicas y funcionalizadas se va a realizar en varias etapas (Figura 6.2.1). En la primera se estudiará la reacción de intercambio catiónico entre los cationes sodio de Na-M-n ($n = 2$ y 4) y los cationes de metales pesados, analizando los efectos que tienen los parámetros estructurales y experimentales en la reacción de intercambio catiónico (capítulo 6.2.1). A continuación, se analizará la capacidad de adsorción de los cationes de metales pesados en las micas sódicas y funcionalizadas (capítulo 6.2.2), así como la competitividad en la adsorción de dos y tres metales pesados (capítulo 6.2.3), estudiando el efecto de la carga laminar, el tipo de catión interlaminar y el tipo de metal pesado. Finalmente, se realizarán isotermas de adsorción con cada catión de metal pesado y el material que presenta las mejores propiedades de adsorción en el capítulo 6.2.2 para estudiar la termodinámica de la adsorción de cada metal pesado (capítulo 6.2.4).

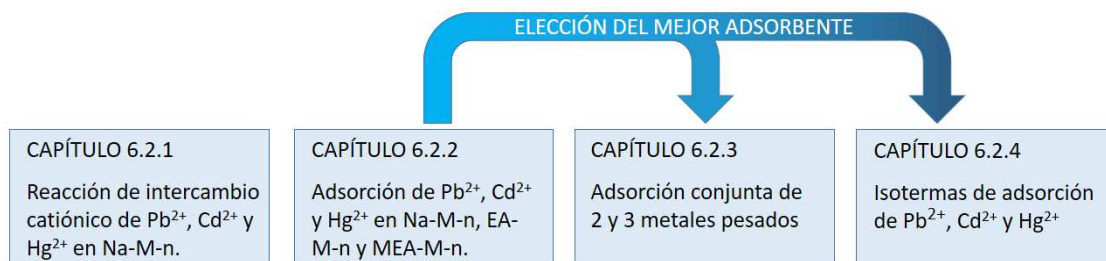


Figura 6.2.1. Esquema resumen del capítulo de resultados.

6.2.1. Reacción de intercambio catiónico.

En este apartado, se estudia la capacidad de intercambio catiónico entre los cationes sodio interlaminares y los cationes de metales pesados (Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+}) en las micas sódicas. Para ello, se analiza el efecto de los parámetros estructurales de las micas (carga laminar) y de las condiciones experimentales tales como el tipo de catión de metal pesado (Pb^{2+} , Cd^{2+} o Hg^{2+}), la naturaleza del contraión (Cl^- o NO_3^-), la concentración inicial de la disolución y la metodología empleada durante la etapa de equilibrio mica/disolución de cationes de metal pesado. En la Tabla 6.2.1.1 se resumen los parámetros y la nomenclatura asociada a las muestras de cada experimento. El procedimiento experimental está detallado en el capítulo 5.2.1 de esta Tesis Doctoral.

Tabla 6.2.1.1. Condiciones experimentales del intercambio catiónico ($\text{X}=\text{Pb}^{2+}$, Cd^{2+} y Hg^{2+}), C_0 = concentración inicial de la disolución de metal pesado, L/S = relación líquido-sólido.

Muestra	Contraión	C_0 (meq/l)	L/S (ml/g)	Mezclado
X-M-4-A	Cl^-	35,3	50	Magnético
X-M-4-B	Cl^-	47	50	Magnético
X-M-4-C	NO_3^-	47	50	Magnético
X-M-4-D	NO_3^-	47	200	Rotativo
X-M-2-D	NO_3^-	24,8	200	Rotativo

$\text{CEC (Na-M-2)} = 2475,25 \text{ meq/kg}$ y $\text{CEC (Na-M-4)} = 4694,84 \text{ meq/kg}$

Resultados

Análisis de las disoluciones

Tras el proceso de intercambio catiónico, se midieron los valores de pH y de fuerza electromotriz (E_H) a las disoluciones iniciales y sobrenadantes. Estos valores se han representado en los diagramas de Pourbaix para conocer las especies más estables en cada disolución (ANEXO 6.2.6.1).

En todas las disoluciones iniciales de cadmio y plomo las especies más estables en agua son los cationes Cd^{2+} y Pb^{2+} , respectivamente. En el caso de las disoluciones iniciales de mercurio, la especie más estable depende de las condiciones experimentales. En la disolución de HgCl_2 menos concentrada (serie A)

la especie más estable es Hg_2^{2+} , mientras que en la disolución de HgCl_2 más concentrada (serie B) es el mercurio metálico. En las disoluciones iniciales de nitrato de mercurio (serie C y D), la especie más estable es Hg^{2+} . Aunque en el caso de la disolución para la serie D, los valores de pH y E_H se encuentran muy cercanos al límite de estabilidad entre Hg^{2+} y Hg_2^{2+} .

El pH de todos los sobrenadantes es menos ácido que el de las disoluciones iniciales. En los sobrenadantes de plomo la especie más estable es el Pb^{2+} , aunque en el caso de las disoluciones de nitratos (serie C y D) los valores de pH y E_H están cercanos al límite de estabilidad entre Pb^{2+} y $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Se observa que la especie más estable en agua en todos los sobrenadantes de cadmio es el catión con estado de oxidación +2. En cambio, en las disoluciones de mercurio la especie más estable en agua varía según las condiciones experimentales. Los valores de E_H en los sobrenadantes de los intercambios a partir de cloruros es menor que en las disoluciones iniciales, este cambio hace que en la serie A, los valores de pH y E_H se encuentran en la zona de estabilidad de HgO cercanos al límite con Hg . Mientras que en la serie B, el mercurio metálico es la especie más estable. Los valores de pH y E_H del sobrenadante del intercambio catiónico a partir de nitrato en Na-M-4 (serie C) se encuentran en la intersección de los límites entre Hg^{2+} , Hg_2^{2+} y HgO . En el sobrenadante de Hg-M-4-D, la especie más estable en agua es HgO . En cuanto al intercambio de Hg en Na-M-2 la especie más estable en el sobrenadante es el mercurio metálico.

Las cantidades de cationes sodio y de metal

Tabla 6.2.1.2. Valores de cationes sodio desorbido ($C_{\text{des}}(\text{Na}^+)$) y cationes de metal pesado adsorbido ($C_{\text{ads}}(\text{X}^{2+})$) para cada experimento de intercambio catiónico.

Adsorbente	Metal (X^{2+})	$C_{\text{des}}(\text{Na}^+)$ (meq/kg)	$C_{\text{ads}}(\text{X}^{2+})$ (meq/kg)
X-M-4-A	Cd	555,8	1754,9
	Pb	1318,3	2111,0
	Hg	1204,2	467,1
X-M-4-B	Cd	908,8	1670,1
	Pb	1748,2	3876,6
	Hg	1779,9	2588,0
X-M-4-C	Cd	706,2	2072,3
	Pb	1314,1	2473,2
	Hg	1530,8	7242,2
X-M-4-D	Cd	688,3	1667,7
	Pb	1109,0	3208,1
	Hg	3316,2	515,0
X-M-2-D	Cd	1499,2	3564,2
	Pb	1669,4	3158,6
	Hg	2962,2	1872,6

CEC (Na-M-2) = 2475,25 meq/kg

CEC (Na-M-4) = 4694,84 meq/kg

pesado en las disoluciones iniciales y en los sobrenadantes tras el intercambio catiónico se midieron por ICP-MS (ANEXO 6.2.6.2). A partir de estos valores se calcularon las cantidades de cationes sodio desorbidos ($C_{des} (Na^+)$) y de cationes de metal pesado adsorbido ($C_{ads} (X^{2+})$), siguiendo los cálculos descritos en el capítulo de metodología (capítulo 5.4.2). Todos estos parámetros se resumen en la Tabla 6.2.1.2.

Como se puede observar, en ninguna de las adsorciones de Na-M-4, los cationes Na^+ interlaminares se desorben por completo. En la mayoría de los casos, la cantidad de cationes de metal pesado adsorbido es mayor que la cantidad de sodio desorbido. Esto indica que junto con la reacción de intercambio catiónico (adsorción en sitios inespecíficos) se producen otros mecanismos de adsorción tales como la formación de precipitados y/o la adsorción en sitios específicos.

Esta tendencia no se observa en las muestras Hg-M-4-A y Hg-M-4-D donde la cantidad total de cationes sodio desorbidos es mayor a la de metal pesado adsorbido. Esto crea un déficit de carga que puede compensarse de dos maneras:

- I) Por la presencia de iones hidronio en el espacio interlaminar.¹ El catión mercurio es más fácilmente hidrolizable que el Pb^{2+} o el Cd^{2+} ($pK_H (Hg^{2+})=3,4$ frente al $pK_H (Pb^{2+})= 7,7$ o $pK_H (Cd^{2+})= 10,1$),² lo que explicaría que en la serie A y D solo las muestras que contienen Hg^{2+} presenten este comportamiento.
- II) Por la lixiviación de cationes de la estructura de la mica al espacio interlaminar³⁻⁴ ya que las adsorciones se realizan a valores de pH bajos (Tabla 6.2.1.3) que favorecen la lixiviación de cationes estructurales.⁵

En la serie B y C la cantidad adsorbida de Hg^{2+} es mayor que la de sodio desorbido. Hay dos razones que explicarían esta diferencia de comportamiento con las series A y D: a) que en las muestras B y C se formen precipitados que contengan mercurio y/o b) que en las series A y D se produzca la lixiviación de cationes estructurales al espacio interlaminar compensando parte de la carga de la mica. Además, si se produce la lixiviación del Al tetraédrico, la carga laminar de la mica disminuye necesitando una menor cantidad de cationes para compensarla.

En la reacción de intercambio catiónico en Na-M-2, la cantidad de Pb^{2+} y Cd^{2+} adsorbido es mayor que su capacidad de intercambio, a pesar de que no se han desorbido todos los cationes sodio interlaminares. Esto indica que, al igual que en Na-M-4, además del intercambio catiónico entre el sodio interlaminar y los cationes de metal pesado, se producen otros mecanismos de adsorción. En el intercambio de Hg^{2+} en Na-M-2 se observa el mismo comportamiento que en Hg-M-4-D:

Tabla 6.2.1.3. Valores de pH de las disoluciones iniciales y sobrenadante.

X^{2+}	Muestras	pH	
		Inicial	sobrenadante
Pb²⁺	Pb-M-4-A	2,32	4,62
	Pb-M-4-B	2,73	4,40
	Pb-M-4-C	4,72	5,05
	Pb-M-4-D	4,65	4,94
	Pb-M-2-D	4,71	5,04
Cd²⁺	Cd-M-4-A	5,50	6,35
	Cd-M-4-B	5,37	6,38
	Cd-M-4-C	5,40	6,09
	Cd-M-4-D	5,60	6,45
	Cd-M-2-D	5,44	6,33
Hg²⁺	Hg-M-4-A	1,79	5,64
	Hg-M-4-B	2,43	4,57
	Hg-M-4-C	1,85	2,83
	Hg-M-4-D	1,46	2,04
	Hg-M-2-D	1,62	1,97

la cantidad adsorbida de Hg^{2+} es menor que la cantidad de sodio desorbido. El déficit de carga que se crea puede compensarse con iones hidronio ya que el mercurio tiene un valor de pK_H menor que los otros dos cationes de metal pesado por lo que es más fácil que se hidrolice.² Además, el pH de la disolución de mercurio es más ácido que el de las disoluciones de los otros dos metales pesados, por lo que está más favorecida la lixiviación de cationes estructurales⁵ lo que haría disminuir la carga laminar, y por tanto requerir menor cantidad de cationes para compensarla.

Difracción de rayos X

Los cambios que se producen en la estructura de las micas y la presencia de nuevas fases cristalinas se analizaron por DRX de las muestras después de la reacción de intercambio catiónico. En la Figura 6.2.1.1 se comparan todos los difractogramas de difracción de rayos X de las muestras antes y después del intercambio catiónico.

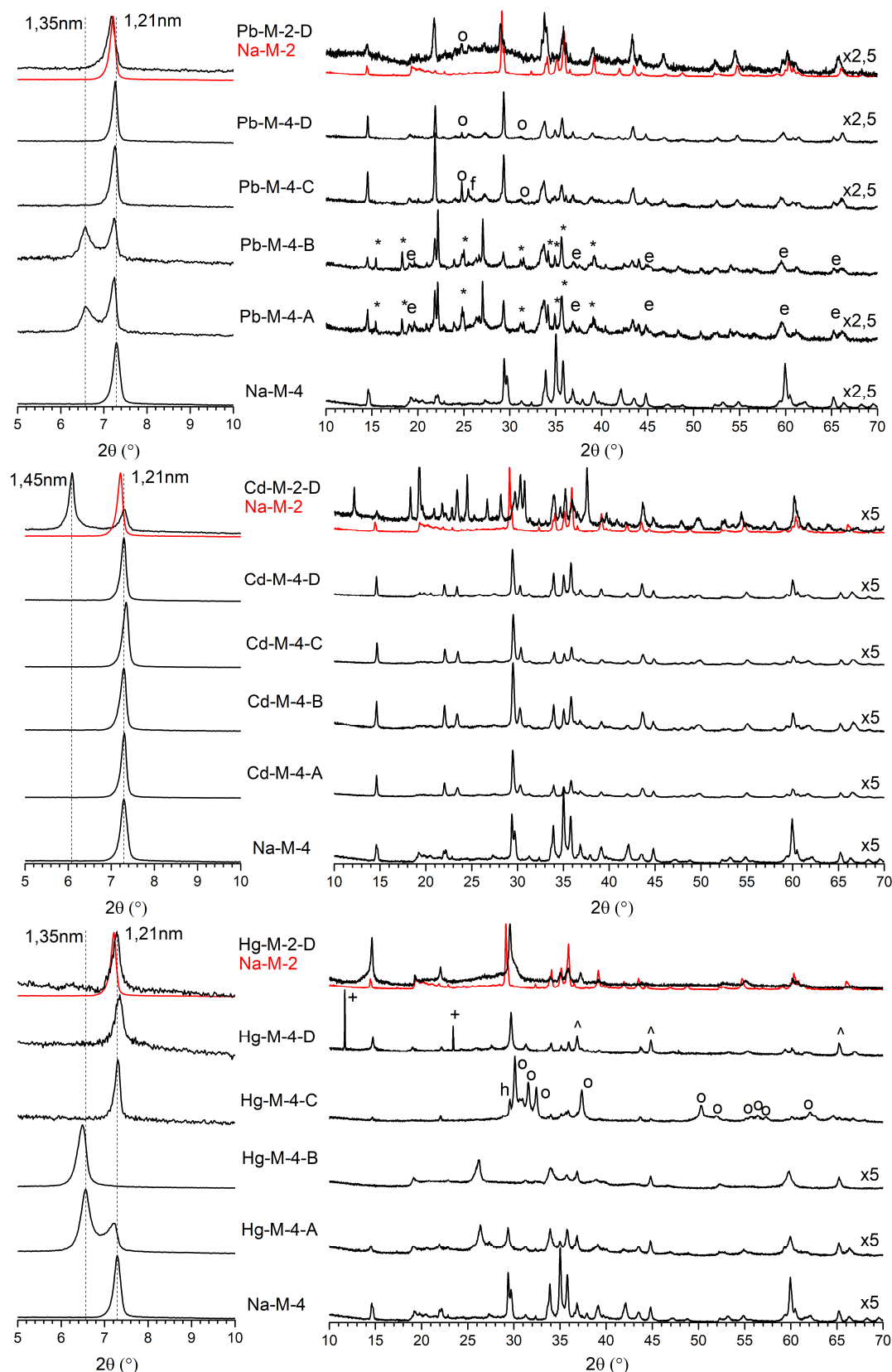


Figura 6.2.1.1. Diagramas de DRX de las muestras X-M-n ($\text{X}=\text{Pb}^{2+}$, Cd^{2+} o Hg^{2+} y $n=2$ y 4) con diferentes condiciones experimentales (ver Tabla 6.2.1.1) comparadas con las micas iniciales. *= PbCl(OH) PDF 04-011-5179; o= $\text{PbO}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ PDF 00-018-0701 o HgO PDF 04-007-4740; f= PbF_2 PDF 04-005-4701; h= $\text{Hg(NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ PDF 00-031-0855; e=espinela (MgAl_2O_4) PDF 04-006-9814; += MgO PDF 01-080-4193; ^=Ringwoodita $\text{Y-Mg}_2\text{SiO}_4$ PDF 01-077-8396.

Tanto Na-M-2 como Na-M-4 tras los distintos intercambios con Pb^{2+} muestran un espaciado basal de 1,21 nm, similar al de la mica sódica, debido a la presencia de los cationes interlaminares rodeados por una monocapa de agua. Esta distancia implica una altura estimada del espacio interlaminar de 0,26 nm que es menor que el diámetro de Van der Waal del agua (0,28 nm),⁶ lo que crea un impedimento estérico para que el catión completamente hidratado se sitúe en mitad del espacio interlaminar. Por tanto, los cationes tienden a formar complejos de esfera interna, colocándose en los huecos pseudohexagonales y coordinándose tanto con moléculas de agua como con los oxígenos basales (Figura 6.2.1.2).

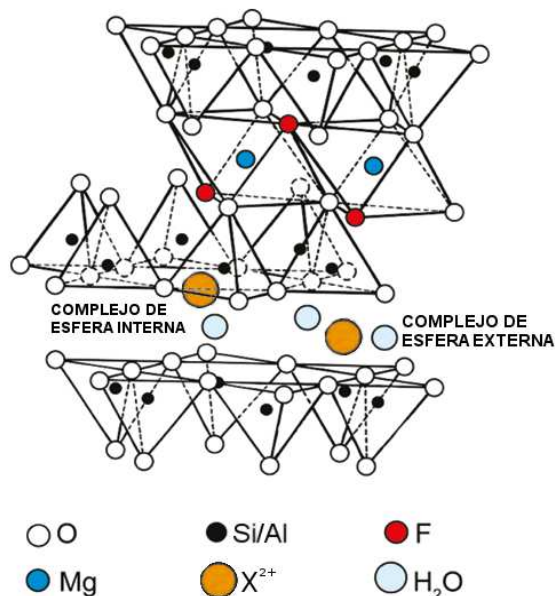


Figura 6.2.1.2. Localización de los cationes en el espacio interlaminar de la mica.

Los diagramas de DRX de las muestras que han adsorbido Pb^{2+} a partir de cloruros (serie A y B) presentan una segunda reflexión a ca. 1,35 nm, lo que indica un estado de hidratación mayor.

No se aprecian cambios en el espaciado basal en Na-M-4 después del intercambio catiónico con Cd^{2+} . En cuanto al intercambio catiónico de Cd^{2+} en Na-M-2, el diagrama de DRX muestra dos reflexiones: una a ca. 1,21 nm compatibles con la presencia Na^+ y/o Cd^{2+} rodeados por una monocapa de agua y otra reflexión a ca. 1,45 nm correspondiente a Cd^{2+} interlaminar rodeado por una bicapa de agua.⁷

En las muestras después del intercambio con Hg^{2+} se observan diferentes comportamientos dependiendo del tipo de contraíón. En el intercambio a partir de cloruros (serie A y B), ambos diagramas de DRX presenta una reflexión principal a ca. 1,35 nm compatible con un estado de hidratación mayor de los cationes interlaminares que en Na-M-4. En la muestra Hg-M-4-A, además, se observa una segunda reflexión a ca. 1,21 nm que indica que los cationes interlaminares están rodeados por una monocapa de agua. El intercambio catiónico de Hg^{2+} a partir de

nitratos no provoca cambios en el espaciado basal tanto en Na-M-4 como en Na-M-2.

En trabajos anteriores se encontró que existe una relación entre el espaciado basal y las propiedades fisicoquímicas de los cationes interlaminares.⁸ Según la teoría ácido-base duro-blando de Pearson, la superficie laminar de la mica se puede considerar una base dura de Lewis.⁹ Por lo tanto, al aumentar la dureza del catión interlaminar, éstos tendrán una mayor tendencia a coordinarse con los oxígenos basales y formar complejos de esfera interna. Es por ello, que en el intercambio catiónico a partir de cloruros (serie A y B) en Na-M-4, en el caso del Cd^{2+} , que posee la mayor dureza de los tres cationes de metal pesado ($\eta(\text{Cd}^{2+}) = 10,29$, $\eta(\text{Pb}^{2+}) = 8,45$ y $\eta(\text{Hg}^{2+}) = 7,7$)¹⁰, el diagrama de DRX solo muestra una reflexión a ca. 1,21 nm compatible con la presencia del catión formando complejos de esfera interna. Por el contrario, cuando el intercambio se realiza con Pb^{2+} y Hg^{2+} , que poseen una dureza menor que el Cd^{2+} , se observa una segunda reflexión compatible con un estado de hidratación mayor (ca. 1,35 nm) por la formación de complejos de esfera externa.

Los diagramas de DRX muestran que la estructura laminar de la arcilla se mantiene en todos los intercambios, independientemente de las condiciones experimentales. Además, permiten determinar la presencia de nuevas fases cristalinas. En el intercambio de Na-M-4 con Pb^{2+} se observa la presencia de PbCl(OH) y espinela cuando el ión cloruro actúa como contraión. Cuando es el ion nitrato el contraión, el sólido tras el intercambio contiene precipitados de PbO y, en la muestra Pb-M-4-C, también se forma PbF_2 . El diagrama de DRX de Pb-M-2-D revela la presencia de PbO en la mica y un fondo debido a especies amorfas. Como ya se mostraba en los diagramas de Pourbaix, la especie más estable en los sobrenadantes de las series B, C y D es el PbO . La formación de estos precipitados justifica que la cantidad de Pb^{2+} adsorbido en cada sistema sea mayor que la cantidad de cationes sodio desorbidos.

Los diagramas de DRX no revelan la presencia de precipitados cristalinos en ninguno de los sistemas después del intercambio con Cd^{2+} .

Tampoco se detectaron nuevas fases cristalinas en las muestras Hg-M-4-A y Hg-M-4-B, pero si presentan un fondo debido a la presencia de especies amorfas. El diagrama de DRX de Hg-M-4-C muestra la presencia de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ y HgO , compatible con la especie más estable encontrada en el sobrenadante, HgO (ANEXO 6.2.6.1). En el diagrama de DRX de Hg-M-4-D se observan dos fases cristalinas que contienen Mg^{2+} (MgO y Mg_2SiO_4), lo cual corrobora que se produce lixiviación de Mg^{2+} , el cual podría compensar parte de la carga láminar. No se detectan nuevas fases cristalinas en el intercambio de Hg^{2+} en la Na-M-2.

Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía de dispersión de rayos X (EDX)

Como se puede observar en las imágenes de SEM (ANEXO 6.2.6.3) todas las muestras presentan partículas laminares, indistintamente de la carga laminar de la mica y de las condiciones experimentales de los intercambios. Esto indica que el intercambio catiónico no afecta a la morfología de las micas. Además de las partículas laminares, en las imágenes SEM de las muestras Hg-M-4-A, Hg-M-4-C y Hg-M-4-D se observa la presencia de dos nuevas partículas no laminares.

Se realizó un análisis de estas nuevas partículas por espectroscopía EDX para conocer su composición (ANEXO 6.2.6.4). Las partículas nombradas con A en las imágenes son aluminosilicatos con una composición más rica en Al y Mg que las partículas de la mica. Esto indica que se ha producido una lixiviación de Al^{3+} y Mg^{2+} que estaría acompañada de la desorción de Na^+ , lo que explicaría que en las series A y D la cantidad de Na^+ desorbido sea mayor que la de Hg^{2+} adsorbido. En la imagen SEM de la muestra Hg-M-4-C se observan unas partículas (nombradas con la letra B en la imagen) que corresponden a precipitados de mercurio como indica el espectro de EDX (ANEXO 6.2.6.4), lo cual está de acuerdo con los diagramas de DRX y con la cantidad de Hg^{2+} adsorbido (ICP-MS).

Las láminas de las muestras después del intercambio catiónico también se analizaron por espectroscopía de EDX (Figura 6.2.1.3) para confirmar el intercambio de los cationes sodio por los cationes de metal pesado en las micas y comprobar si se produce la lixiviación de cationes estructurales tras el intercambio.

Después de la reacción de intercambio catiónico en ambas micas, los espectros de EDX de todos los sistemas muestran una intensidad menor de la línea K_{α} de Na con respecto al espectro de las micas sódicas. También se observa la aparición de las líneas características de los metales pesados cuya intensidad aumenta acorde con la cantidad de metal pesado adsorbido (Tabla 6.2.1.2). Esto corrobora que se ha producido el intercambio de los cationes sodio interlaminares por cationes de metales pesado.

Cabe destacar que la intensidad de la línea M del Hg en los espectros de EDX de las partículas laminares de Hg-M-4-A y Hg-M-4-B es muy baja, aunque los datos de ICP-MS indican que ambas muestras desorbieron Na^+ y adsorbieron Hg^{2+} . En ambas muestras, el Hg^+ se debe encontrar formando precipitados amorfos, ya que no se ha observado ninguna especie cristalina en los diagramas de DRX (Figura 6.2.1.1). Además, los diagramas de DRX mostraban una expansión de las láminas. La baja cantidad de Na^+ y Hg^{2+} en la interlámina indica que parte de la carga laminar debe compensarse con iones hidronios debido a la hidrólisis de los cationes de mercurio y/o por la lixiviación de cationes estructurales al espacio interlaminar.

La relación de intensidad de las señales de Mg, Al y Si de las muestras que contienen Pb^{2+} es similar al de la

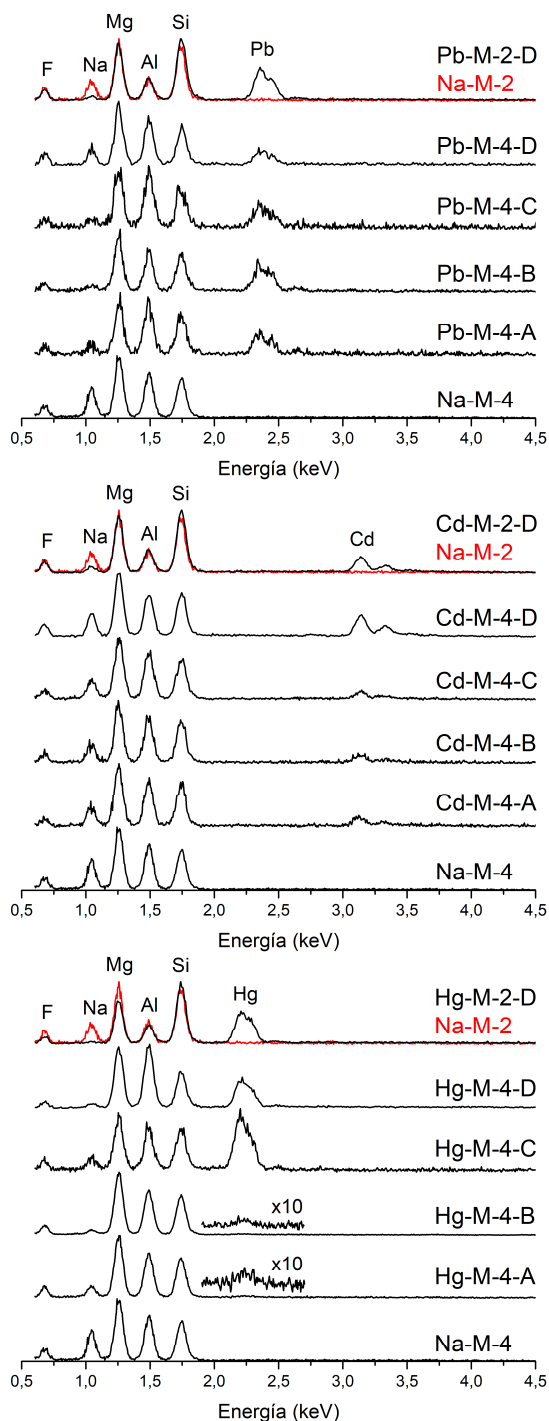


Figura 6.2.1.3. Espectros EDX de las partículas laminares de las muestras X-M-n ($\text{X}=\text{Pb}^{2+}$, Cd^{2+} o Hg^{2+} y $n=2$ y 4) con diferentes condiciones experimentales comparadas con las micas iniciales.

mica inicial. Como excepción se encuentran los espectros de EDX de Pb-M-4-A y Pb-M-4-C, que muestran una intensidad relativa de la señal de Mg menor que en la Na-M-4.

No se aprecian cambios en las señales de Mg, Al y Si en los espectros de EDX de las micas después del intercambio catiónico con Cd^{2+} . Este hecho concuerda con los resultados de DRX, donde no se revelaba la presencia de nuevas fases cristalinas.

Las intensidades de las señales de Mg, Al y Si de los espectros de EDX no cambian tras el intercambio catiónico con Hg^{2+} . Como ya se ha mencionado anteriormente, al adsorción de Hg^{2+} se realiza a pH ácido, lo que favorece la lixiviación de cationes procedentes de la estructura.⁵ Al no haber cambios en las intensidades de las señales de Mg y Al en el espectro EDX, se puede inferir que dichos cationes pueden estar en el espacio interlaminar, lo que explicaría la baja intensidad de la señal Hg a pesar de la desorción de Na^+ en las muestras Hg-M-4-A y Hg-M-4-B. Además, los diagramas de DRX mostraban una reflexión a ca. 1,35 nm compatible con la presencia de Al^{3+} hidratado en la interlámina de la mica.¹¹ Como excepción se encuentra Hg-M-4-D, en la que la intensidad de la señal de Mg en el espectro EDX de las láminas disminuye debido a la segregación de precipitados MgO y Mg_2SiO_4 observados por DRX y en las imágenes de SEM.

En la mica de menor carga no se observa cambios en la intensidad de la señal de Si, Al y Mg en el espectro EDX después del intercambio catiónico con Pb^{2+} y Cd^{2+} . En el caso de la adsorción de Hg^{2+} , la señal de Mg en el espectro EDX tiene una intensidad menor que en la mica sódica, mientras que las señales de Si y Al no varían. Esto indica que se produce lixiviación de Mg octaédrico.

Espectroscopía RMN

Las muestras se analizaron por espectroscopía de ^{23}Na , ^{27}Al y ^{29}Si RMN para evaluar los cambios estructurales a corto alcance en el espacio interlaminar y en la estructura de la mica que provoca el intercambio catiónico.

Los espectros de ^{23}Na RMN de todas las muestras tras el intercambio catiónico (Figura 6.2.1.4) se caracterizan, en general, por una señal entre 10 y -30 ppm que corresponde al sodio interlaminar hidratado.¹² En los espectros de las X-

M-2 ($X=\text{Pb}^{2+}$, Cd^{2+} y Hg^{2+}) se observa una segunda señal a -37 ppm que se atribuye a sodio no intercambiable.¹³

Los espectros de ^{23}Na RMN de todas las micas después del intercambio catiónico muestran una disminución de la intensidad de la señal del catión sodio hidratado con respecto al adsorbente, acorde con los valores de sodio desorbidos medidos por ICP-MS, y con la disminución de la intensidad de la señal de Na en los espectros de EDX. No se observan cambios en la señal del sodio no intercambiable en X-M-2 ($X= \text{Pb}^{2+}$ y Cd^{2+}).

El espectro de ^{23}Na RMN de Hg-M-2-D requiere una mención especial ya que la señal del catión sodio hidratado desaparece y la intensidad de la señal a ca. -37 ppm disminuye. En este caso, el espectro de ^{23}Na RMN indica que en medio ácido se desorben completamente los cationes sodio interlaminares además de parte de los cationes sodio no intercambiables, lo que explicaría que la cantidad de sodio desorbido obtenido por ICP-MS (Tabla 6.2.1.2) sea mayor que la CEC de la mica.

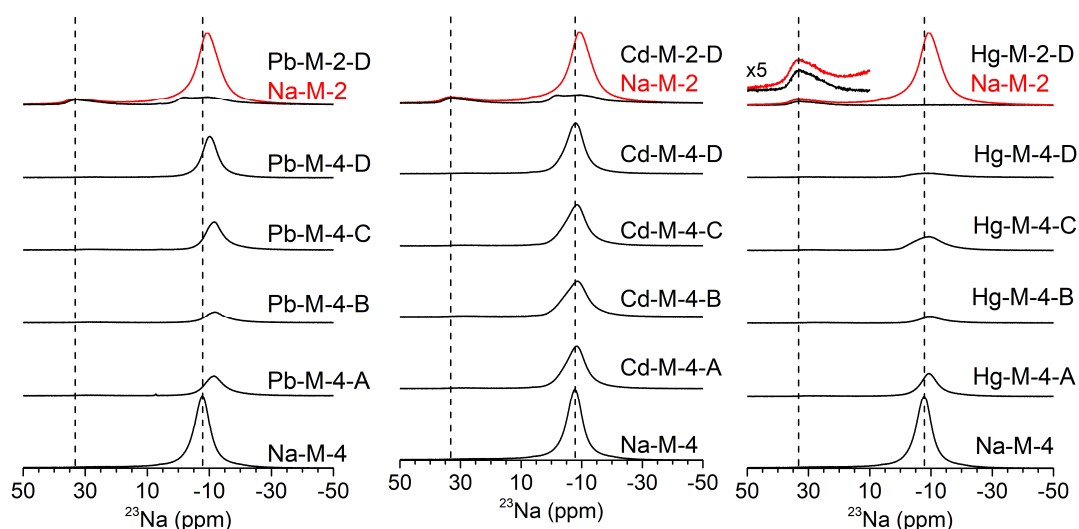


Figura 6.2.1.4. Espectros de ^{23}Na RMN de las muestras X-M-n ($X=\text{Pb}^{2+}$, Cd^{2+} o Hg^{2+} y $n=2$ y 4) con diferentes condiciones experimentales comparadas con las micas iniciales.

Los espectros de ^{27}Al RMN de todas las muestras (Figura 6.2.1.5) se caracterizan por una banda principal asimétrica a ca. 67 ppm, atribuible al aluminio en coordinación tetraédrica.¹⁴ Los espectros de ^{27}Al RMN de Na-M-4 antes y después del intercambio catiónico presentan además una segunda señal poco intensa a ca. 0 ppm correspondiente a aluminio en coordinación octaédrica.¹⁵

Tras el intercambio catiónico, las señales del ^{27}Al en coordinación tetraédrica son más anchas que en la mica inicial debido probablemente a la distorsión ejercida por los cationes interlaminares que formen complejos de esfera interna.

El intercambio catiónico del sodio interlaminar con Pb^{2+} y Cd^{2+} no produce cambios en la señal del Al octaédrico en ninguna de las muestras. Sin embargo, tras el intercambio con Hg^{2+} en Na-M-4 aumenta la intensidad de la señal del aluminio con coordinación octaédrica, indicando la lixiviación de Al^{3+} de la capa tetraédrica debido al pH ácido de la disolución inicial. Parte de este Al^{3+} lixiviado puede ser responsable de satisfacer parcialmente la CEC de la mica, especialmente en las muestras Hg-M-4-A y Hg-M-4-D en las que la suma de la cantidad de sodio remanente y de mercurio adsorbido no satisface la capacidad de intercambio catiónico de la mica. La lixiviación de Al^{3+} al espacio interlaminar explica la baja intensidad de la línea M del Hg en los espectros de EDX de Hg-M-4-A y Hg-M-4-B. Este aumento en la señal de Al octaédrico es mayor en la muestra Hg-M-4-D, ya que además de la lixiviación de Al de la capa tetraédrica, el diagrama de DRX mostraba la presencia de precipitados de Mg y el espectro de EDX indicaba la lixiviación de Mg^{2+} , por lo que parte del Al tetraédrico podría sufrir un proceso difusivo hacia la capa octaédrica.

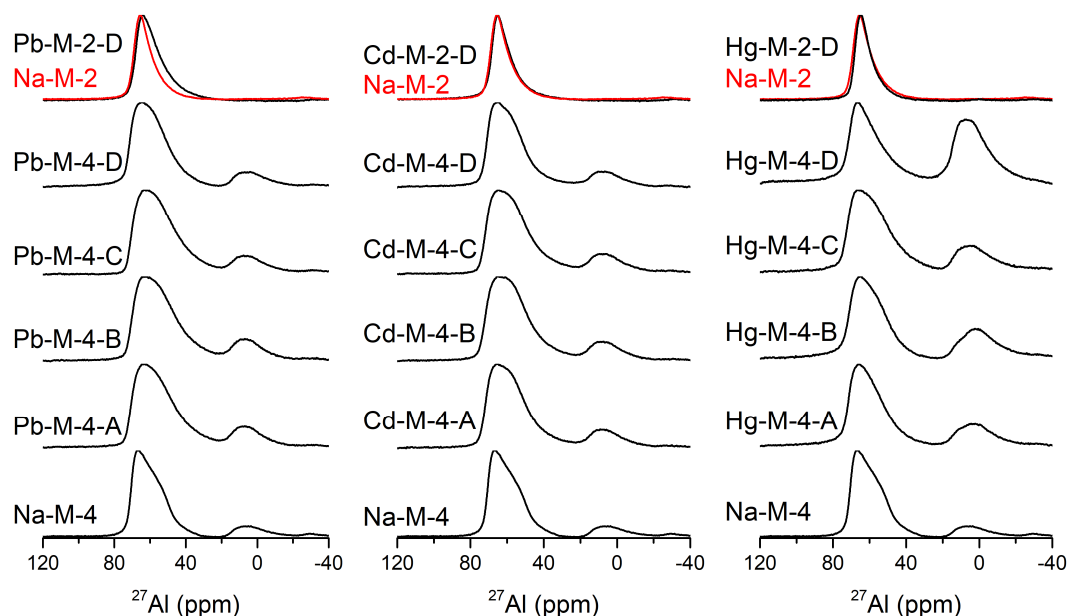


Figura 6.2.1.5. Espectros de ^{27}Al RMN de las muestras X-M-n (X= Pb^{2+} , Cd^{2+} o Hg^{2+} y n= 2 y 4) con diferentes condiciones experimentales comparadas con las micas iniciales.

En general, los espectros de ^{29}Si RMN (Figura 6.2.1.6) de todos los adsorbentes se pueden describir como un conjunto de señales entre -70 ppm y -95 ppm compatible con la existencia de cuatro entornos Q^3 (mAl), $0 \leq m \leq 3$, típico de filosilicatos 2:1¹⁶⁻¹⁷, además de una señal a ca. -75 ppm correspondiente a un nuevo entorno Q^3 (3Al). Hay tres situaciones que explicarían esta señal: i) la presencia de Al^{3+} en la capa octaédrica que crearía un nuevo entorno de Si, y ii) la pérdida parcial del carácter trioctaédrico de las micas, ya que el Si resuena a frecuencias mayores en arcillas dioctaédricas que en trioctaédricas, como ya se ha observado en arcillas naturales¹⁵ y iii) la violación de la regla de Lowenstein.¹⁸ Se hará referencia a este nuevo entorno como entornos Q^3 (3Al)*.

En las muestras después del intercambio catiónico, la señal de ^{29}Si resuena a frecuencias menores cuando el radio iónico del catión aumenta ($r(\text{Pb}^{2+})=0,119$ nm, $r(\text{Cd}^{2+})=0,095$ nm, $r(\text{Hg}^{2+})=0,102$ nm y $r(\text{Na}^+)=0,095$ nm).¹⁹ Este cambio en el desplazamiento químico es menor en X-M-2-D que en X-M-4-D ($\text{X}=\text{Pb}^{2+}$, Cd^{2+} y Hg^{2+}), ya que estas muestras tienen una menor carga laminar y, por tanto, la fuerza de atracción electrostática entre los cationes interlaminares y la estructura de la mica es menor.

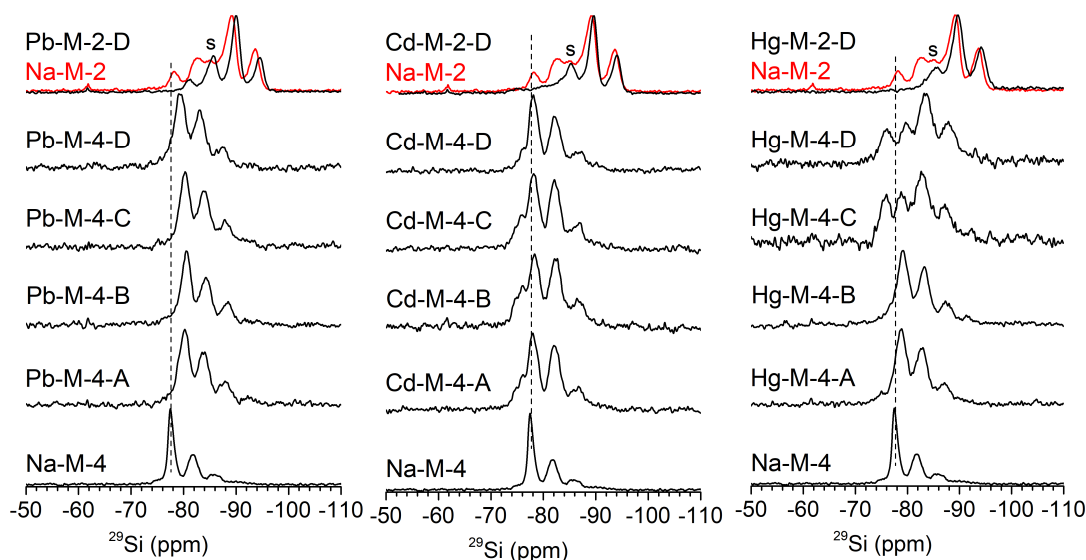


Figura 6.2.1.6. Espectros de ^{29}Si RMN de las muestras X-M-n ($\text{X}=\text{Pb}^{2+}$, Cd^{2+} o Hg^{2+} y $n=2$ y 4) con diferentes condiciones experimentales comparadas con las micas iniciales.

Después del intercambio catiónico con cationes de metales pesados en Na-M-4 se observa un ensanchamiento de las señales ^{29}Si RMN. Al igual que sucedía en los espectros de ^{27}Al RMN, la distorsión ejercida en la capa tetraédrica como

consecuencia de la ubicación de los cationes de metal pesado en los huecos pseudo hexagonales provoca el ensanchamiento de la señal de ^{29}Si .²⁰

La reacción de intercambio catiónico no afecta a la relación de intensidades de las señales de ^{29}Si en Na-M-4, excepto en el intercambio catiónico a partir de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. En el caso de Hg-M-4-C y Hg-M-4-D, los espectros de ^{29}Si RMN muestran un aumento en la intensidad de la señal $\text{Q}^3(3\text{Al})^*$ a ca -75 ppm.

El diagrama de DRX de Hg-M-4-D revelaba la presencia de Y-ringwoodita, la señal de ^{29}Si RMN de este mineral (ca. -81,3 ppm)²¹ solapa con la señal de $\text{Q}^3(2\text{Al})$ de la mica (-82,1 ppm), provocando el aumento de la intensidad en esa región.

Al igual que Na-M-4, el espectro de Na-M-2 se caracteriza por un grupo de señales entre -70 ppm y -95 ppm compatible con la existencia de cuatro entornos $\text{Q}^3(\text{mAl})$, $0 \leq m \leq 3$ pero con un enriquecimiento en entornos $\text{Q}^3(\text{mAl})$ ($m < 3$). No se aprecian cambios en la relación de intensidades de los diferentes entornos de ^{29}Si en Pb-M-2 con respecto a la mica sódica. En cuanto a las muestras X-M-2 ($\text{X} = \text{Cd}^{2+}$ y Hg^{2+}), se observa una disminución en la intensidad de la señal correspondiente a los entornos $\text{Q}^3(3\text{Al})$ (ca. -78 ppm).

Discusión

Efecto de la concentración de cationes de metal pesado en la disolución inicial

El efecto de la concentración inicial del catión de metal pesado (C_0) en la eficiencia del intercambio catiónico se puede analizar comparando los resultados obtenidos por las muestras A y B.

Al incrementar la concentración inicial en la reacción de intercambio catiónico con Pb^{2+} se observa un aumento en la cantidad de Na^+ desorbido y en la cantidad de catión de metal pesado adsorbido. Sin embargo, no produce cambios en la estructura a corto y largo alcance, aunque si provoca una mayor lixiviación de Mg.

Por su parte, la cantidad de Cd^{2+} adsorbida es similar en ambos experimentos, aunque al aumentar la concentración se desorbe una cantidad mayor de Na^+ . En este caso, la relación de distribución de catión de metal pesado entre la

disolución y el sólido (K_d) permanece constante (60,7 L/kg para Cd-M-4-A y Cd-M-4-B), infiriendo que los sitios activos de Cd^{2+} se han saturado. No se observan cambios estructurales a largo o corto alcance relacionados con la concentración de Cd^{2+} en las disoluciones iniciales.

Al igual que sucede en el intercambio con Pb^{2+} , un aumento en la concentración inicial de Hg^{2+} provoca que la cantidad de sodio desorbido incremente, al igual que la de Hg^{2+} adsorbido. Además, produce un único estado de hidratación mayor que en la mica sódica y un aumento en la cantidad de aluminio en coordinación octaédrica.

En resumen, un aumento en la concentración inicial favorece la reacción de intercambio catiónico con Pb^{2+} y Hg^{2+} . En el caso del Cd^{2+} , con la disolución inicial de concentración más baja se alcanzó un estado de saturación. En ningún caso se ve afectada la estructura de las micas tras el aumento de la concentración inicial.

Efecto de la naturaleza del contraión

El análisis de los resultados obtenidos por las muestras de las series B y C (Tabla 6.2.1.1) permite evaluar el efecto de la naturaleza del contraión en la reacción de intercambio catiónico.

Se observa un comportamiento diferente en la adsorción según el tipo de metal pesado y el contraión. Los resultados muestran que la desorción de Na^+ se favorece en presencia de Cl^- . Sharma y Sharma²² comprobaron que el anión Cl^- promueve la lixiviación de cationes alcalinos en comparación con otros contraiones. La cantidad de Pb^{2+} intercambiado es mayor cuando el contraión es Cl^- en vez de NO_3^- . Sin embargo, el intercambio catiónico de Cd^{2+} y Hg^{2+} está desfavorecido en presencia de Cl^- ; la razón puede ser por la formación de complejos con Cl^- que disminuyen el intercambio.²³⁻²⁴

Por otro lado, el estado de hidratación de las láminas también depende de la naturaleza del contraion. La presencia de Cl^- como contraión produce una mayor hidratación en las láminas en comparación con NO_3^- ; esto mismo se observó en esmectitas naturales en las que el contenido de agua en la interlámina también aumentaba cuando el contraión es Cl^- en vez de NO_3^- .²⁵

No se producen cambios en la estructura de la mica a corto o largo alcance relacionados con el tipo de contracción en el intercambio catiónico de Pb^{2+} y Cd^{2+} . Sin embargo, la presencia de nitrato como contracción promueve la aparición de óxidos en el intercambio con Hg^{+2} y Pb^{+2} (Hg-M-4-C y Pb-M-4-C). Los valores de pH y E_H de las disoluciones de la serie C hacen que las especies más estables en las disoluciones de mercurio y plomo sean los óxidos de metal pesado.

En estudios anteriores²³ se observó que la presencia de Cl^- y NO_3^- como contracciones no afectaba a la adsorción de cationes metálicos por arcillas naturales. Los resultados obtenidos en la presente Tesis demuestran, sin embargo, que la capacidad de intercambio catiónico de las micas de alta carga sí se ve afectada por el tipo de contracción.

Efecto de la metodología empleada durante la etapa de equilibrio mica/disolución de cationes de metales pesados

Los cambios producidos como consecuencia del tipo de metodología empleada para el equilibrio entre la Na-M-4 y las disoluciones de cationes de metales pesados se analizaron comparando los resultados obtenidos por la serie C (agitación magnética) y D (agitación rotativa).

La agitación rotativa produce un aumento en la cantidad adsorbida de Pb^{2+} y Cd^{2+} debido a que la relación líquido/sólido es mayor en la serie D, pero la cantidad de sodio desorbido es menor. Esto indica que la reacción de intercambio catiónico de Na^+ por X^{2+} es menos eficaz en la agitación rotativa que en la magnética. No se observan cambios estructurales como consecuencia de la metodología empleada durante el equilibrio en el intercambio catiónico con Pb^{2+} y Cd^{2+} .

En cuanto a la reacción de intercambio catiónico de Hg^{2+} , se observa la tendencia opuesta a la de los otros dos metales: realizar el intercambio con agitación rotativa aumenta la cantidad de sodio desorbido y disminuye la cantidad de Hg^{2+} adsorbido. Este cambio de comportamiento puede explicarse porque el pH del medio es más ácido en la serie D, lo que favorece la lixiviación del Al^{3+} tetraédrico (^{27}Al RMN) que puede compensar parcialmente la carga laminar, inhibiendo la incorporación del Hg^{2+} al espacio interlaminar.

Efecto de la carga laminar

Finalmente, nos centraremos en los parámetros estructurales del material adsorbente, analizando la influencia de la carga laminar de las micas en su capacidad para intercambiar los cationes sodio interlaminares por cationes de metales pesados (serie D).

El aumento de la carga laminar produce una disminución en la cantidad de Na^+ desorbido y de cationes de metal pesado adsorbido (Tabla 6.2.1.2); esto se debe a que la menor atracción electrostática entre la superficie cargada de Na-M-2 y el catión interlaminar facilita el intercambio de X^{2+} .^{16, 26}

El estado de hidratación de las micas no se ve afectado por la diferencia entre las cargas laminares (valor d_{001} similar, Figura 6.2.1.1), excepto para el Cd-M-2-D en el que la reflexión 001 aparece a un valor de 2θ inferior, que corresponde a un espaciado basal mayor (1,45 nm). El Cd^{2+} tiene un radio iónico menor que los otros dos metales pesados, por lo que tiene una mayor tendencia a organizarse en dos capas cercanas a la superficie de la capa tetraédrica, esta configuración permite adsorber más moléculas de agua.²⁶ Este comportamiento no se observa en Na-M-4, ya que la mayor carga laminar dificulta la expansión de las láminas.

Los espectros de ^{29}Si y ^{27}Al RMN (Figura 6.2.1.5 y Figura 6.2.1.6) muestran cambios en los desplazamientos químicos y un ensanchamiento en las señales debido a la distorsión que provocan los cationes que se ubican en los huecos pseudo hexagonales. Estos cambios son más evidentes al aumentar la carga laminar de la mica, ya que la interacción electrostática entre la superficie de la mica y los cationes se incrementa con la carga, aumentando la tendencia de los cationes a formar complejos de esfera interna.

Por tanto, al aumentar la carga laminar de la mica, el intercambio catiónico se ve desfavorecido y se produce una mayor distorsión en la estructura de la mica.

Conclusiones

Los resultados demuestran que es posible el intercambio catiónico de los cationes Na^+ por cationes de metal pesado Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} a pesar de la alta carga laminar de ambas micas.

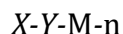
El porcentaje de intercambio catiónico se encuentra entre el 35 % y el 154 % de la CEC de la mica, siendo la reacción de intercambio catiónico más eficiente cuando la carga laminar de la mica disminuye. La eficiencia del intercambio catiónico depende de las condiciones experimentales, pero, en general, se intercambia una mayor cantidad de Hg^{2+} que de Pb^{2+} , y una cantidad mayor de Pb^{2+} que de Cd^{2+} . En el caso del mercurio, el intercambio catiónico es un equilibrio entre $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ en el que parte de la carga laminar de la mica se puede compensar con iones hidronio y/o por cationes estructurales lixiviados.

La estructura de la mica se mantuvo durante la reacción de intercambio catiónico, lo que indica que el intercambio puede ser reversible $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{X}^{2+}$.

6.2.2. Capacidad de adsorción de metales pesados con un solo componente

En este capítulo se evalúa la capacidad de adsorción individual de cada metal (Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+}) tanto en las micas originales (Na-M-n) como en las obtenidas tras la funcionalización con EA (capítulo 6.1.1) y MEA (capítulo 6.1.2). Se analiza el efecto de la carga laminar del adsorbente, el tipo de catión de metal pesado y la presencia de los grupos funcionales amonio y tiol en la adsorción de cada metal pesado.

Para realizar los experimentos, se mantuvo en contacto 0,5 g del adsorbente con 50 ml de una disolución 25 mM del metal pesado durante 4 semanas. La nomenclatura empleada en este apartado es:



Donde:

- X representa el catión de metal pesado adsorbido (Pb^{2+} , Cd^{2+} o Hg^{2+}).

- Y es el catión interlaminar del adsorbente: Na, EA (etilamonio) o MEA (mercaptoetilamonio).
- n es la carga laminar de la mica (2 o 4).

Resultados

Análisis de las disoluciones

Para conocer la especie más estable en las disoluciones se midió el pH y la fuerza electromotriz (E_H) tanto a las disoluciones iniciales como a los sobrenadantes. Estos valores se representaron en los diagramas de Pourbaix que se recogen en el ANEXO 6.2.6.5.

En todas las disoluciones iniciales el catión X^{2+} es la especie más estable, aunque en las disoluciones de mercurio los valores de pH y E_H se encuentran cerca de la frontera con Hg_2^{2+} .

En general, los sobrenadantes tienen un pH menos ácido y una E_H menor que las disoluciones de partida. A pesar de estos cambios, la especie más estable en los sobrenadantes de plomo y cadmio sigue siendo el catión X^{2+} . Con respecto a las disoluciones de mercurio, el cambio en los valores de pH hace que la especie más estable en los sobrenadantes de Na-M-n y EA-M-n sea HgO . La disminución de E_H en los sobrenadantes de MEA-M-n es más pronunciada que en los sobrenadantes de Na-M-n lo que provoca que los valores de pH y E_H se encuentren cerca del

Tabla 6.2.2.1. Valores de sodio desorbido ($C_{des}(Na^+)$) y metal adsorbido ($C_{ads}(X^{2+})$)

Muestra	X	$C_{des}(Na^+)$ (meq/kg)	$C_{ads}(X^{2+})$ (meq/kg)
X-Na-M-2	Pb^{2+}	1671,4	3373,0
	Cd^{2+}	2100,4	2263,0
	Hg^{2+}	3286,1	3943,4
X-EA-M-2	Pb^{2+}	204,8	2356,2
	Cd^{2+}	186,1	2167,3
	Hg^{2+}	567,8	3448,8
X-MEA-M-2	Pb^{2+}	124,0	1249,9
	Cd^{2+}	138,1	315,9
	Hg^{2+}	382,9	4918,6
X-Na-M-4	Pb^{2+}	1221,3	2651,4
	Cd^{2+}	594,2	957,3
	Hg^{2+}	1492,6	4400,0
X-EA-M-4	Pb^{2+}	157,91	1094,8
	Cd^{2+}	86,2	1952,3
	Hg^{2+}	264,4	2338,5
X-MEA-M-4	Pb^{2+}	236,8	780,9
	Cd^{2+}	167,0	725,3
	Hg^{2+}	339,5	4105,7

CEC (Na-M-2) = 2475,25 meq/kg

CEC (Na-M-4) = 4694,84 meq/kg

límite de estabilidad de HgO y Hg_2^{2+} para MEA-M-4 y entre HgO y Hg metálico para MEA-M-2.

La concentración de cationes sodio y de cationes de metal pesado en las disoluciones iniciales y sobrenadantes se midieron por ICP-MS (ANEXO 6.2.6.6). Con estos valores se ha calculado la cantidad de catión sodio desorbido ($C_{\text{des}}(\text{Na}^+)$) y de cationes de metal pesado adsorbido ($C_{\text{ads}}(\text{X}^{2+})$) en cada sistema, dichos datos se recogen en la Tabla 6.2.2.1.

Se observa que las micas sódicas no desorben todo el sodio interlaminar (Figura 6.2.2.1). Como excepción encontramos la muestra Hg-Na-M-2 que desorbe una cantidad de cationes sodio mayor que su CEC, este mismo comportamiento se observó en el estudio del intercambio catiónico (capítulo 6.2.1), donde se producía la desorción del sodio no intercambiable.

En ambas micas sódicas, los valores de cationes de metal pesado adsorbidos son mayores que los de sodio desorbido, esto indica que además del intercambio catiónico, se producen otros mecanismos de adsorción como la formación de precipitados y/o la adsorción en sitios específicos.

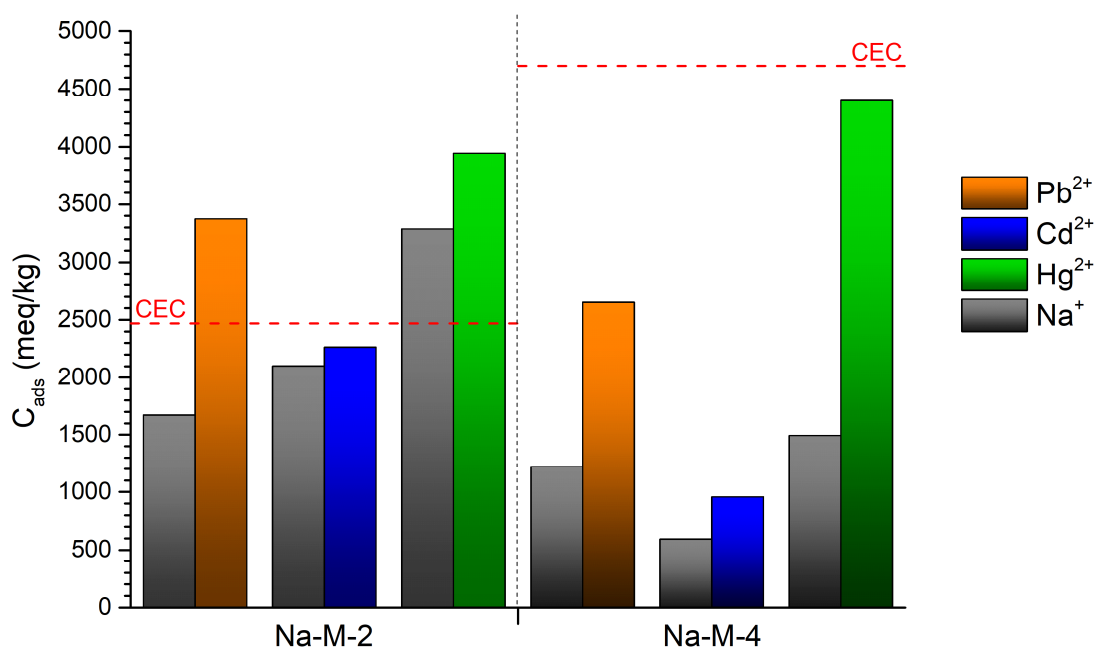


Figura 6.2.2.1. Diagrama de barras de los valores de Na^+ desorbido y de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} adsorbidos en Na-M-2 y Na-M-4.

En la Figura 6.2.2.2 se comparan los datos de adsorción de cada catión de metal pesado en los distintos adsorbentes. Las micas funcionalizadas con EA adsorben una cantidad menor de Pb^{2+} y Hg^{2+} que Na-M-n. En cuanto a la adsorción de Cd^{2+} , se adsorbe una cantidad mayor de Cd^{2+} en EA-M-4 y una cantidad similar en EA-M-2 que en las respectivas micas sódicas.

El sistema que menos cantidad adsorbe de Pb^{2+} y Cd^{2+} es MEA-M-n. Por el contrario, la cantidad de Hg^{2+} adsorbida en las micas funcionalizadas con MEA es mayor que en los otros dos sistemas.

Cabe destacar que los sistemas Y-M-2 (Y=Na, EA y MEA) adsorben una cantidad de Hg^{2+} superior a la CEC de Na-M-2.

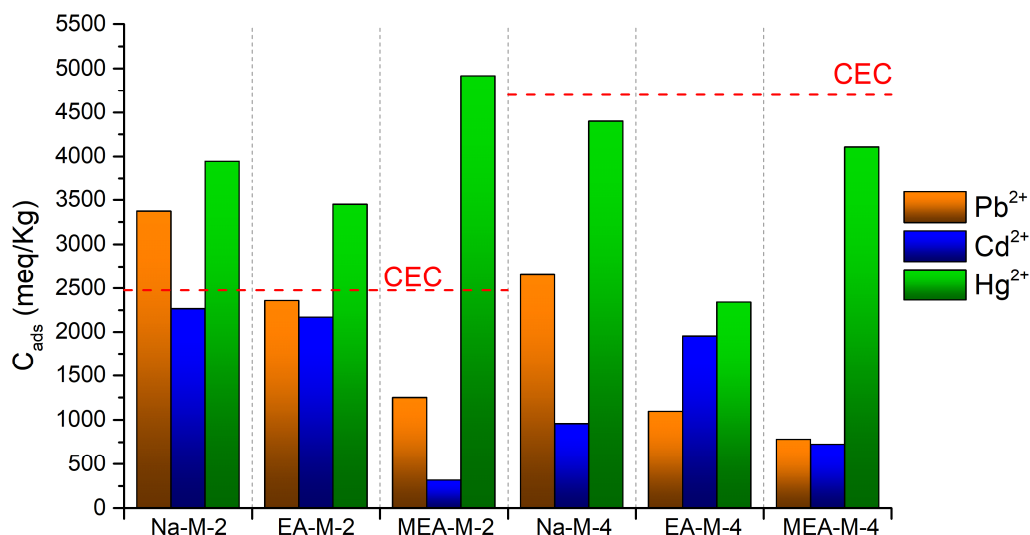


Figura 6.2.2.2. Diagrama de barras de los valores de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} adsorbidos en Y-M-n (Y= Na, EA y MEA y n=2 y 4).

Difracción de rayos X

Con el objeto de analizar los posibles cambios en la estructura de los adsorbentes e identificar nuevas fases cristalinas, las muestras sólidas se analizaron por DRX.

En la Figura 6.2.2.3 se comparan los diagramas de DRX de Na-M-n antes y después de cada adsorción. La adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} en Na-M-4 no produce cambios en el estado de hidratación de las láminas. El diagrama de DRX de la muestra Pb-Na-M-2 presenta una única reflexión *001* a ca. 1,21 nm, mismo

espaciado basal que la mica sódica. Los diagramas de DRX de Cd-Na-M-2 y Hg-Na-M-2 muestran una segunda reflexión que corresponde a un espaciado basal mayor (1,45 nm) que en Na-M-2 (1,21 nm) compatible con la presencia de cationes de metal pesado o cationes lixiviados de la estructura de la mica rodeados por una bicapa de agua.⁷ Esta expansión de las láminas tras la adsorción de Cd^{2+} y Hg^{2+} no se

produce en Na-M-4. Esto es debido a que tiene una carga laminar mayor que Na-M-2 y, por tanto, la interacción entre los cationes interlaminares y la superficie de la mica es también mayor, dificultando la expansión de las láminas.

Los diagramas de DRX de las micas funcionalizadas con EA antes y después de cada adsorción se muestran en la Figura 6.2.2.4.

Como se observó en el capítulo 6.1.1, el diagrama de DRX de EA-M-4 presenta una única reflexión debido a la disposición en bicapa paralela del catión orgánico (1,60 nm). La adsorción de

Pb^{2+} no produce variación en la reflexión 001 de EA-M-4 a ca. 1,60 nm. En el caso de EA-M-4 después de adsorber Cd^{2+} , además de la reflexión a 1,60 nm, se observa una segunda reflexión de menor intensidad a 1,22 nm. Este espaciado basal es compatible con la presencia de cationes orgánicos en disposición de

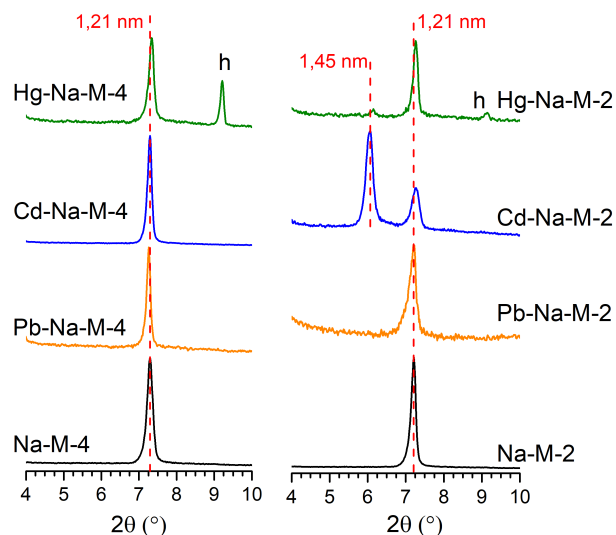


Figura 6.2.2.3. Diagramas de DRX de Na-M-n inicial (negro) y después la adsorción de Pb^{2+} (naranja), Cd^{2+} (azul) y Hg^{2+} (verde). h= $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (PDF 00-031-0855).

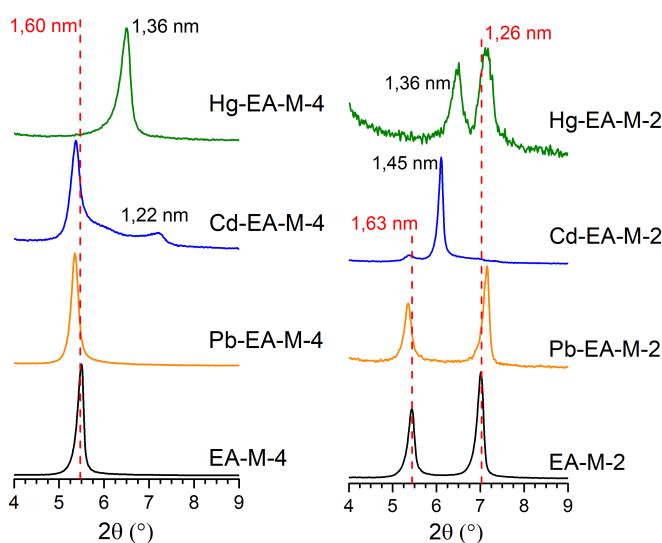


Figura 6.2.2.4. Diagramas de DRX de la EA-M-n inicial (negro) y después la adsorción de Pb^{2+} (naranja), Cd^{2+} (azul) y Hg^{2+} (verde).

monocapa paralela o de Cd^{2+} rodeado de una monocapa de agua. El diagrama de DRX de Hg-EA-M-4 presenta una única reflexión a un valor de 2θ que corresponde a un espaciado basal de 1,36 nm, menor que el del adsorbente (ca. 1,60 nm). Esta distancia basal puede estar relacionada con la presencia de cationes mercurio hidratados en la interlámina o con cationes orgánicos dispuestos en monocapa paralela. Estos cambios en los estados de hidratación indican que la adsorción de cationes de cadmio y mercurio se produce por un intercambio parcial de los cationes orgánicos. En el caso del Pb^{2+} , los diagramas de DRX podrían indicar que no se desorbe una gran cantidad de EA.

El diagrama de DRX de EA-M-2 muestra dos reflexiones debido a distintas disposiciones del catión orgánico: en bicapa paralela (ca. 1,60 nm) y monocapa paralela (ca. 1,26 nm). Tras la adsorción de Pb^{2+} , no se producen cambios en las reflexiones, sin embargo, tras la adsorción de Cd^{2+} se observa una disminución en la intensidad de la reflexión a ca. 1,60 nm y no se llega a distinguir la reflexión a ca. 1,26 nm. También se observa una nueva reflexión a ca. 1,45 nm que puede atribuirse a Cd^{2+} rodeado por una bicapa de agua.⁷ Esta reflexión también se observó en Cd-M-2-D en el capítulo 6.2.1. Esto podría indicar que la adsorción de Cd^{2+} se ha producido por un intercambio de las moléculas de EA por el catión de metal pesado. En el caso de la adsorción de Hg^{2+} , el diagrama de DRX muestra dos reflexiones, una de ellas a ca. 1,21 nm que puede corresponder con una disposición del EA en monocapa paralela o a Hg^{2+} rodeado por una monocapa de agua. La segunda reflexión a 1,36 nm, el mismo espaciado interlaminar que en la adsorción con EA-M-4, se debe a un mayor grado de hidratación de Hg^{2+} o a cationes orgánicos dispuestos en monocapa paralela.

En el caso de MEA-M-4 después de las adsorciones de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} , los diagramas de DRX muestran las mismas reflexiones *001* que el adsorbente (Figura 6.2.2.5): una reflexión intensa compatible con los cationes orgánicos dispuestos en bicapa paralela (ca. 1,60 nm) y una segunda reflexión *001* a ca. 1,37 nm de poca intensidad debido a los cationes orgánicos dispuestos en una monocapa paralela.

El diagrama de MEA-M-2 presenta 3 espaciados basales diferentes debido a diferentes configuraciones del catión orgánico: bicapa paralela (ca. 1,63 nm) y monocapa no paralela (ca. 1,57 nm y 1,46 nm). Después de cada adsorción, los diagramas de DRX muestran las reflexiones correspondientes a la

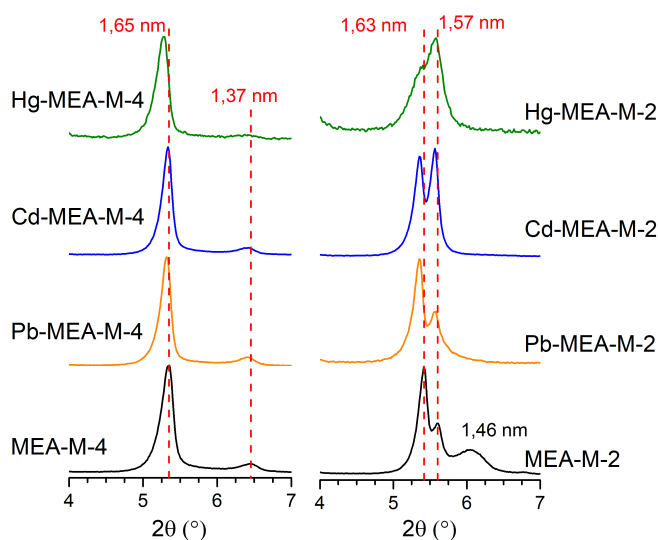


Figura 6.2.2.5. Diagramas de DRX de la MEA-M-n inicial (negro) y después la adsorción de Pb²⁺ (naranja), Cd²⁺ (azul) y Hg²⁺ (verde).

disposición en bicapa paralela (ca. 1,60 nm) y monocapa no paralela (1,57 nm). Pero se observa una reducción en la intensidad relativa de la reflexión a ca. 1,60 nm con respecto al adsorbente, siendo esta disminución mayor en la adsorción de Hg²⁺ que en la de Cd²⁺, y mayor en éste que al adsorber Pb²⁺. Además, no se observa la reflexión a ca. 1,47 nm debido a los cationes orgánicos en una configuración de monocapa no paralela. Esto podría indicar que parte del MEA se desorbe del sólido durante la reacción de adsorción.

Para evaluar la presencia de nuevas fases cristalinas en los adsorbentes después de cada adsorción, en el ANEXO 6.2.6.7 se comparan los diagramas de DRX en el rango de 10°-70° 2θ.

Los diagramas de DRX muestran la presencia de PbF₂ en Pb-Na-M-n y de Hg(NO₃)₂ en Hg-Na-M-n. En el caso de la muestra Pb-Na-M-2 se observa además PbO. La presencia de esta especie está de acuerdo con el diagrama de Pourbaix, el cual indicaba que la especie más estable en los sobrenadantes de Pb-Na-M-2 es PbO. No se observan nuevas fases cristalinas en Cd-Na-M-n. La formación de las fases cristalinas que contienen plomo y mercurio explica que la cantidad adsorbida de estos dos metales pesados sea mayor que la de Cd²⁺ en ambas micas sódicas.

Los diagramas de DRX de EA-M-n y MEA-M-4 tras la adsorción de Pb²⁺ indican la presencia de Pb(NO₃)₂. No se observan nuevas fases cristalinas en Pb-

MEA-M-2. Tampoco se observa la presencia de nuevas fases en las micas funcionalizadas después de adsorber Cd^{2+} ni Hg^{2+} .

Análisis térmico diferencial/termogravimétrico

En las Figuras 6.2.2.6-8 se comparan las curvas de DTG de todas las muestras antes y después de adsorber cada catión de metal pesado. En estas curvas se pueden diferenciar dos zonas:

- Zona I (25-150 °C (Hg^{2+})/25-230 °C ($\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$)): debido a la pérdida de agua de coordinación.

- Zona II (150-850 °C (Hg^{2+})/230-850 °C ($\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$)): en este rango se produce la descomposición de la materia orgánica y/o la volatilización de los cationes de metal pesado adsorbidos.

En general, la primera zona de la curva de DTG se caracteriza por 1 o 2 pérdidas de masa correspondiente a la eliminación del agua de las diferentes esferas de hidratación del catión interlaminar (Figura 6.2.2.6-8). Después de la adsorción, la eliminación de las moléculas de agua de coordinación se produce a temperaturas mayores que en los adsorbentes.

El análisis de la pérdida de masa por termogravimetría (TG) en este rango permite obtener la cantidad de agua por kg de muestra (Tabla 6.2.2.2):

Tabla 6.2.2.2. Cantidad de agua en las muestras iniciales y después de la adsorción de cada metal.

Adsorbente	mol agua/kg muestra				
	25 °C -230 °C			25 °C -150 °C	
	Inicial	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Inicial	Hg^{2+}
Na-M-2	3,9	3,5	5,9	3,8	2,4
EA-M-2	2,2	3,8	6,2	1,8	2,4
MEA-M-2	3,4	3,7	4,0	3,1	2,9
Na-M-4	3,6	3,3	3,9	3,5	2,8
EA-M-4	3,1	1,6	2,9	2,5	2,5
MEA-M-4	2,3	2,4	2,4	1,8	1,8

- Pb^{2+} : Tras la adsorción de Pb^{2+} la cantidad de agua de coordinación es similar a la calculada para los materiales adsorbentes en los casos de Na-M-n y MEA-M-n. En las micas funcionalizadas con EA encontramos un comportamiento

totalmente contrario entre ambas micas, en el caso de Pb-EA-M-2, aumenta la cantidad de agua después de la adsorción, mientras que en la muestra de Pb-EA-M-4, la cantidad de agua adsorbida es menor que en EA-M-4.

- Cd^{2+} : En general, las muestras con cadmio poseen una cantidad mayor de agua que sus adsorbentes, siendo este aumento más significativo en las muestras de Na-M-2 y EA-M-2. Esta mayor cantidad de agua concuerda con las reflexiones 001 a ca. 1,45 nm observadas en los diagramas de DRX de Cd-Na-M-2 y Cd-EA-M-2.

- Hg^{2+} : La adsorción de mercurio produce distintos cambios en la cantidad de agua de coordinación según el adsorbente. Ambas micas sódicas después de adsorber Hg^{2+} tienen una cantidad de agua de coordinación menor. En las micas funcionalizadas, la muestra Hg-EA-M-2 posee una cantidad de agua superior a la de EA-M-2, lo cual concuerda con la reflexión a 1,45 nm observada en el diagrama de DRX. Por el contrario, Hg-MEA-M-2 contiene una cantidad de agua ligeramente inferior al adsorbente. En cuanto a la familia de M-4, tanto EA-M-4 como MEA-M-4 presentan la misma cantidad de agua de coordinación antes y después de la adsorción de Hg^{2+} .

La segunda zona de la curva de DTG es donde se produce la descomposición de los cationes orgánicos y/o volatilización de los cationes de metal pesado y la temperatura y los procesos que ocurren en esta zona dependen de la naturaleza del catión de metal pesado que se ha adsorbido:

- Pb^{2+} (Figura 6.2.2.6): En Pb-Na-M-n la pérdida de masa es mínima y similar a las micas sódicas antes de la adsorción.

En la curva de DTG de Pb-EA-M-4 se produce la eliminación del catión orgánico en tres etapas entre 300 °C y 400 °C. La curva de DTG de Pb-EA-M-2 muestra señales con baja intensidad en ese rango de temperatura, denotando que la mica contiene poca cantidad de EA. Esto indica que ha habido una adsorción por intercambio catiónico entre el catión de plomo y el catión orgánico. A diferencia de las micas funcionalizadas con EA, las curvas de DTG de las muestras Pb-MEA-M-n (n=2 y 4) presentan un perfil semejante a las del adsorbente, indicando que la adsorción de Pb^{2+} no produce cambios en la estabilidad térmica del catión orgánico.

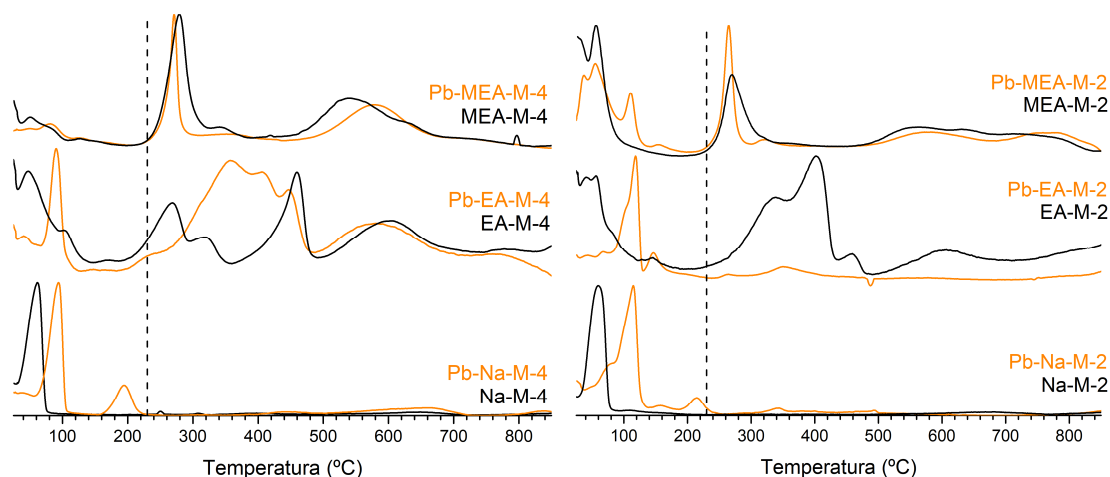


Figura 6.2.2.6. Curva de DTG de los adsorbentes antes (negro) y después de la adsorción de Pb^{2+} (naranja).

- Cd^{2+} (Figura 6.2.2.7): Las curvas de DTG de las muestras sódicas presentan una pequeña pérdida de masa a ca. 350 °C. En la literatura, esta pérdida de masa se atribuye a la eliminación de agua de coordinación de CdO .²⁷ Esta fase de cadmio es amorfa ya que no se observó en el correspondiente diagrama de DRX.

En el caso de Cd-EA-M-4 se produce una pequeña pérdida de masa a 390 °C. Esta pérdida debe corresponder a la eliminación del EA interlaminar que produce el espaciado basal observado por DRX (Figura 6.2.2.4). En la curva DTG de Cd-EA-M-2 no se logra distinguir las señales características de la descomposición del EA, lo que indica que la mica contiene muy poca cantidad de cationes orgánicos. Este hecho está de acuerdo con el diagrama de DRX (Figura 6.2.2.4), que mostraba una reflexión principal atribuible al Cd^{2+} hidratado interlaminar y la desaparición de las reflexiones características del EA en la interlámina.

No se observan cambios en la curva de DTG de las micas funcionalizadas con MEA después de adsorber Cd^{2+} , debido a la poca cantidad adsorbida de este catión (ICP-MS).

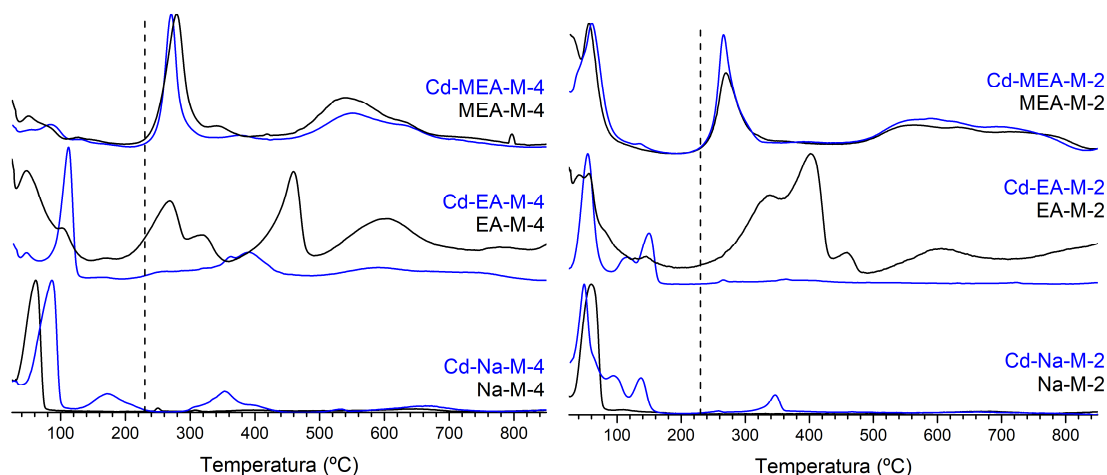


Figura 6.2.2.7. Curva de DTG de los adsorbentes antes (negro) y después de la adsorción de Cd^{2+} (azul).

- Hg^{2+} (Figura 6.2.2.8): En el rango 150-850 °C, la curva de DTG de la muestra Hg-Na-M-4 presenta dos pérdidas de masa atribuidas a la eliminación de Hg^{2+} . La primera de ellas a 350 °C se debe a la eliminación de cationes mercurio que forman complejos de esfera externa (mercurio intercambiable).²⁸⁻³⁰ Los cationes mercurios que forman complejos de esfera interna se vaporizan a una temperatura mayor (ca. 550 °C), ya que al estar coordinados con los oxígenos basales la fuerza de adsorción es mayor.²⁸⁻³⁰ La eliminación del mercurio intercambiable en Hg-Na-M-2 se produce a una temperatura menor que en Hg-Na-M-4 (ca. 300 °C). Esto se debe a que, al tener menor carga laminar, la interacción electrostática entre la superficie cargada y el Hg^{2+} es menor haciendo que esté más débilmente adsorbido que en Na-M-4. La pérdida del mercurio adsorbido como complejos de esfera interna en Hg-Na-M-2 se produce en dos etapas a ca. 500 °C y 650 °C.

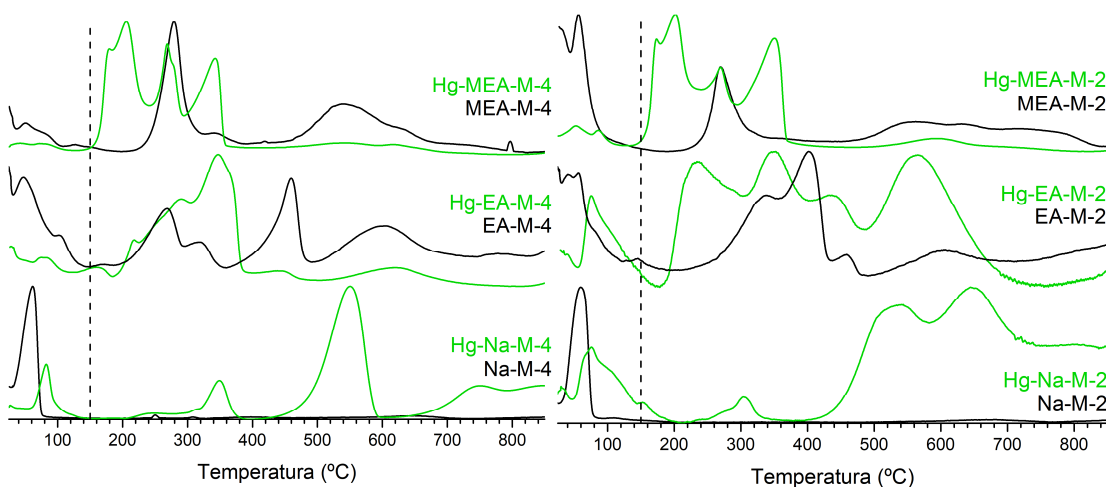


Figura 6.2.2.8. Curva de DTG de los adsorbentes antes (negro) y después de la adsorción de Hg^{2+} (Verde).

La gráfica de DTG de Hg-EA-M-n se caracteriza por el conjunto de tres señales: i) eliminación del mercurio adsorbido en la cadena orgánica, ii) descomposición del catión orgánico y iii) vaporización del mercurio intercambiable formando complejo de esfera externa.²⁸⁻³⁰ La temperatura a la que se produce cada pérdida de masa depende de cada muestra y se resumen en la Tabla 6.2.2.3. Se observa que la eliminación del mercurio adsorbido en la cadena orgánica se produce a una temperatura mayor en la mica de menor carga. La descomposición del EA en Hg-EA-M-2 se produce a 430 °C mientras que en Hg-EA-M-4 se produce en dos fases (290 °C y 445 °C), al igual que sucede en el adsorbente (EA-M-4). La temperatura a la que se produce la pérdida del mercurio que forma complejos de esfera externa no depende de la carga del adsorbente; sin embargo, los Hg^{2+} que forman complejos de esfera interna se eliminan a una temperatura mayor en Hg-EA-M-4, ya que al tener una carga laminar mayor los cationes están más fuertemente adsorbidos en la superficie de la mica.

Las curvas de DTG de las micas funcionalizadas con MEA después de adsorber Hg^{2+} presentan el mismo conjunto de 3 señales: i) eliminación del mercurio adsorbido en el MEA (ca. 200 °C), ii) descomposición del catión orgánico (ca. 270 °C), iii) pérdida del mercurio adsorbido en sitios no específicos a ca. 340 °C. Además de estas tres señales, la curva de DTG de Hg-EA-M-2 también muestra una pequeña señal a 600 °C atribuido a la pérdida de Hg^{2+} que forman complejos de esfera interna. Estos datos se encuentran recogidos también en la Tabla 6.2.2.3.

Tabla 6.2.2.3. Temperaturas a la que se produce la eliminación del Hg^{2+} adsorbido en la cadena orgánica (Hg_{ads}), la descomposición de la cadena orgánica (CO_{des}), la vaporización del Hg^{2+} formando complejo de esfera externa (C.E.E.) y formando complejo de esfera interna (C.E.I.).

	Hg_{ads}	CO_{des}	C.E.E.	C.E.I.
Hg-EA-M-2	235 °C	430 °C	350 °C	570 °C
Hg-EA-M-4	220 °C	290 °C y 445 °C	350 °C	620 °C
Hg-MEA-M-2	200 °C	270 °C	340 °C	600 °C
Hg-MEA-M-4	200 °C	270 °C	340 °C	-

Determinación de la cantidad de alquilamonio en la mica

El análisis de las pérdidas de masa obtenidas por TG permitiría calcular la cantidad de cationes orgánicos presenten en las micas al igual que se hizo en el capítulo 6.1.1. Pero como se ha observado en las curvas de DTG, en el rango de temperatura en el que se descompone la materia orgánica, también ocurren otros procesos tales como la vaporización de mercurio o la deshidratación de CdO que van acompañados de pérdida de masa y que dificultan el cálculo. En las micas funcionalizadas con MEA se puede conocer la cantidad de catión orgánico a partir de la cantidad de azufre medido por ICP-MS. Al comparar los datos obtenidos (Tabla 6.2.2.4), se observa que las cantidades de MEA después de la adsorción de Pb^{2+} y Cd^{2+} son similares por ambas técnicas, siendo ligeramente superiores los valores medidos por TG. Esto nos permite emplear los datos proporcionados por TG para saber, a modo cualitativo, la cantidad de catión orgánico que contienen las muestras X-EA-M-n ($\text{X} = \text{Pb}^{2+}$ y Cd^{2+}), no así en el caso del Hg^{2+} .

Tabla 6.2.2.4. Contenido de moléculas orgánicas en las micas funcionalizadas medido por TG e ICP-MS en meq/kg.

	X-EA-M2	X-EA-M4	X-MEA-M2		X-MEA-M4	
	TG	TG	TG	ICP-MS	TG	ICP-MS
Inicial	2419,7	3374,1	2432,8	3010 \pm 9	2818,1	3410 \pm 22
Pb²⁺	852,6	3141,7	1636,5	1503 \pm 3	2646,8	2627 \pm 3
Cd²⁺	758,2	1793,1	2402,9	2180 \pm 19	2820,7	2756 \pm 18
Hg²⁺	6817,9	7072,3	7156,9	1606 \pm 5	6961,2	2072 \pm 9

Como se observa en la Tabla 6.2.2.4, todas las micas funcionalizadas después de la adsorción de Pb^{2+} y Cd^{2+} contienen una cantidad de cationes orgánicos menor. Esto corrobora que la adsorción de cationes de metales pesados se realiza, al menos en parte, por intercambio catiónico.

La pérdida de masa asociada a la descomposición de la cadena orgánica medida por TG en las micas funcionalizadas después de la adsorción de Hg^{2+} es muy superior al de los adsorbentes. Esto indica que además de la cadena orgánica se elimina Hg^{2+} , lo que imposibilita conocer la cantidad de EA que contienen las micas tras la adsorción.

Los valores de cationes de metal pesado adsorbido y de cationes interlaminares desorbidos en las muestras Pb-EA-M-2, Cd-EA-M-2 y Cd-EA-M-4 son semejantes (Tabla 6.2.2.5), infiriendo que la adsorción se produce principalmente por intercambio catiónico. La cantidad adsorbida de Pb^{2+} en EA-M-4 es superior al de cationes interlaminares desorbidos; esto se debe a la formación de precipitados de $Pb(NO_3)_2$, observado en el diagrama de DRX, y también a la adsorción en sitios específicos.

La cantidad de Pb^{2+} y Cd^{2+} adsorbidos en MEA-M-n es menor a la cantidad de cationes interlaminares desorbidos ($C_{des} (EA/MEA+Na^+)$) (Tabla 6.2.2.5), lo que indica que se ha producido un intercambio catiónico y que parte de la carga laminar se compensa con iones hidronio o por la lixiviación de cationes estructurales. En cuanto a la adsorción de Hg^{2+} , la cantidad de metal pesado adsorbido es mucho mayor que la cantidad de MEA y Na^+ desorbido en ambas micas. Esto podría indicar que además del intercambio catiónico, se produce una adsorción en sitios específicos (grupo tiol). Este hecho concuerda con las gráficas de DTG donde se observaba una mayor intensidad de la señal de Hg^{2+} adsorbido en cationes orgánicos en MEA-M-n que en EA-M-n.

Tabla 6.2.2.5. Cantidad de cationes de metal pesado ($C_{ads} (X^{2+})$) y cantidad de catión interlaminar desorbido ($C_{des} (EA/MEA+Na^+)$)

Muestra	X	$C_{ads} (X^{2+})$ (meq/kg)	$C_{des} (EA/MEA+Na^+)$ (meq/kg)
X-EA-M-2	Pb^{2+}	2356,2	1823,9
	Cd^{2+}	2167,3	1984,4
	Hg^{2+}	3448,8	--*
X-MEA-M-2	Pb^{2+}	1249,9	1631
	Cd^{2+}	315,9	968,1
	Hg^{2+}	4918,6	1786,9
X-EA-M-4	Pb^{2+}	1094,8	574,61
	Cd^{2+}	1952,3	1819,7
	Hg^{2+}	2338,5	--*
X-MEA-M-4	Pb^{2+}	780,9	1019,8
	Cd^{2+}	725,3	821,0
	Hg^{2+}	4105,7	1677,5

*No se han podido calcular los valores de $C_{des} (EA)$ en Hg-EA-M-n por TG

Espectroscopía RMN

Las muestras se analizaron por ^{23}Na RMN para obtener información acerca de los cambios producido en el Na^+ interlaminar tras los procesos de adsorción de cationes de metal pesado.

Los espectros de ^{23}Na RMN de las muestras tras la adsorción de cada metal pesado (Figura 6.2.2.9) se caracterizan, en general, por tres señales: i) una señal entre 10 y -30 ppm que corresponde al sodio interlaminar hidratado, ii) una señal a ca. 30 ppm que se atribuye a sodio no intercambiable, y, iii) una señal a ca. 5 ppm correspondiente al sodio de la sodalita.³¹

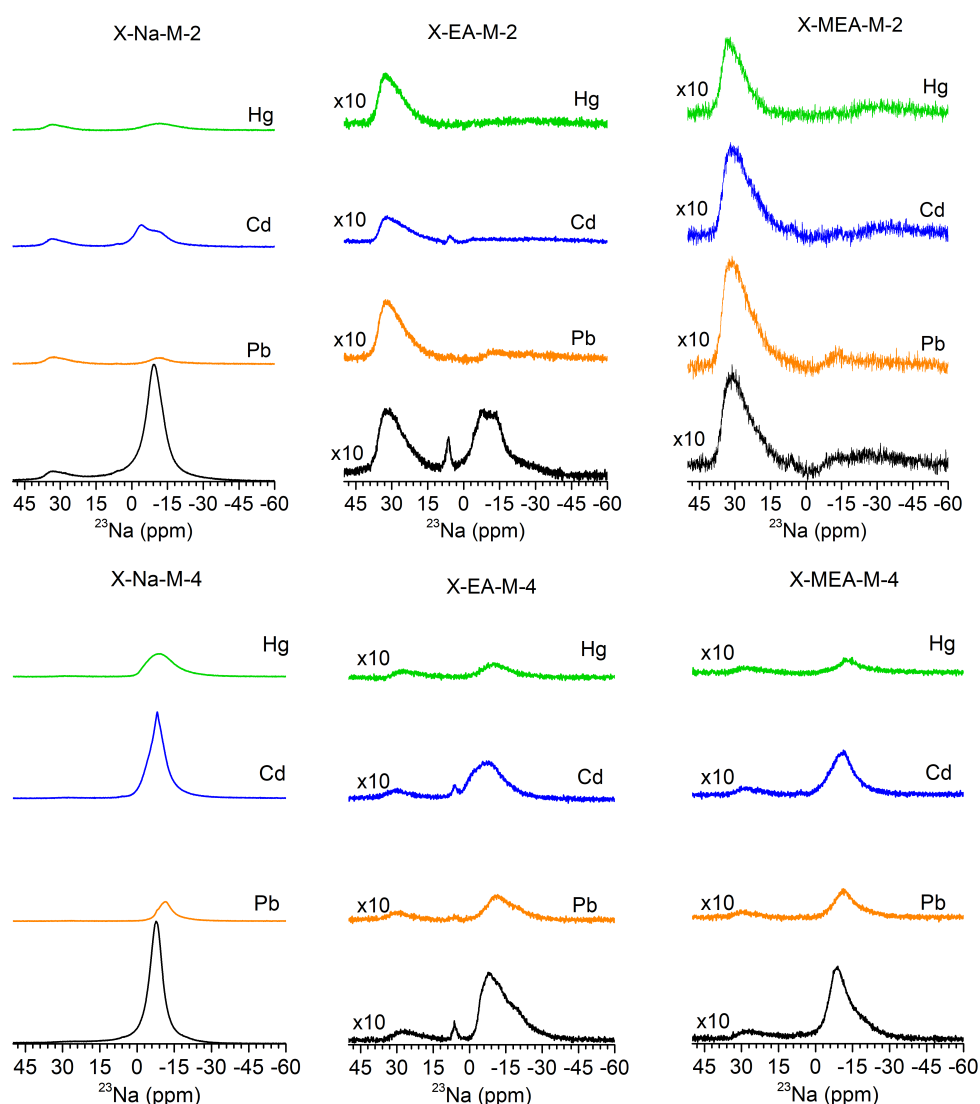


Figura 6.2.2.9. Espectro ^{23}Na RMN de las muestras Y-M-n (Y= Na, EA y MEA y n= 2 y 4) inicial (negro) y después la adsorción de Pb^{2+} (naranja), Cd^{2+} (azul) y Hg^{2+} (verde). Los espectros de las micas funcionalizadas están normalizados con respecto al espectro de la mica sódica.

Se observa que la intensidad de la señal del sodio hidratado disminuye en todas las muestras en consonancia con la cantidad adsorbida de cationes de metal pesado medidos por ICP-MS (Tabla 6.2.2.1). El espectro de ^{23}Na RMN de Y-M-2 (Y=Na, EA y MEA) después de cada adsorción (Figura 6.2.2.10) muestra una disminución en la señal de sodio no intercambiable y de la señal correspondiente al sodio de la sodalita. Por lo tanto, la cantidad de Na^+ desorbido en estas muestras medido por ICP-MS corresponde tanto al sodio interlaminar como al sodio intercambiable y el procedente de la sodalita, infiriendo que una mayor cantidad de metal pesado se adsorbe en sitios específicos y/o formando precipitados.

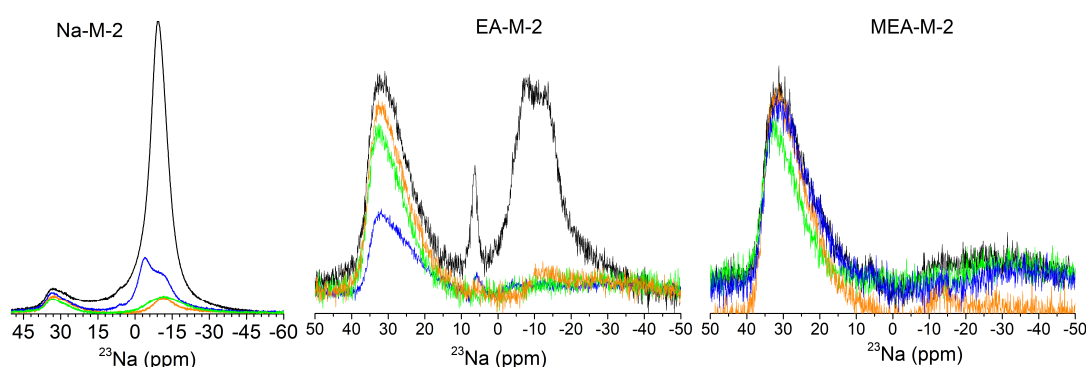


Figura 6.2.2.10. Espectro ^{23}Na RMN de las muestras Y-M-2 (Y=Na, EA y MEA) inicial (negro) y después la adsorción de Pb^{2+} (naranja), Cd^{2+} (azul) y Hg^{2+} (verde).

Para obtener más información sobre los cambios producidos en los cationes orgánicos al adsorber los diferentes cationes de metal pesado, las micas funcionalizadas se analizaron por ^{13}C RMN.

Como se expuso en el capítulo 6.1.1, el espectro de EA-M-4 se caracteriza por 2 señales correspondientes a los carbonos del grupo CH_3 (13,8 ppm) y CH_2 (33,1 ppm).³² Después de cada adsorción, los espectros de ^{13}C RMN de las muestras (Figura 6.2.2.11 izquierda) presentan el mismo conjunto de señales que el adsorbente, pero la señal correspondiente al carbono de CH_2 resuena a frecuencias menores. La suma de la cantidad de cationes sodio (ICP-MS) y de cationes orgánicos (TG) desorbidos es menor que la cantidad de metal pesado adsorbido, lo que podría indicar que parte de los cationes orgánicos estén adsorbidos como par iónico junto con los iones NO_3^- provenientes de las disoluciones de las sales de los metales pesados. Estos iones apantallarían la carga del grupo metileno causando el desplazamiento de la señal del carbono.

El espectro de ^{13}C RMN de EA-M-2 (Figura 6.2.2.11 derecha) muestra 2 conjuntos de señales correspondientes a los carbonos del catión orgánico en disposición de bicapa paralela (13,8 ppm y 33,9 ppm) y de monocapa paralela (16,2 ppm y 37,0 ppm).³² Después de las adsorciones con Pb^{2+} y Cd^{2+} , se observa una disminución en la intensidad relativa de las señales asociadas al catión orgánico dispuesto en monocapa paralela. Esta disminución indica que la adsorción de metales pesados provoca la eliminación parcial de las cadenas de alquilamonio. En el caso de Hg-EA-M-2, no se logra distinguir las señales de carbono en el espectro de ^{13}C RMN. En el análisis termogravimétrico se observó que la curva de DTG de Hg-EA-M-2 es la única de las micas funcionalizadas que presentaba la señal correspondiente a la eliminación del mercurio formando complejos de esfera interna. La baja relación señal/ruido del espectro de ^{13}C RMN indica que la muestra contiene poca cantidad de EA, permitiendo al Hg^{2+} formar complejos de esfera interna al igual que sucedía en la adsorción en Na-M-2 (Figura 6.2.2.8). Por tanto, las dos reflexiones 001 observadas por DRX (Figura 6.2.2.4) corresponden a diferentes estados de hidratación del catión de metal pesado y no a diferentes configuraciones del catión orgánico, como se había postulado inicialmente.

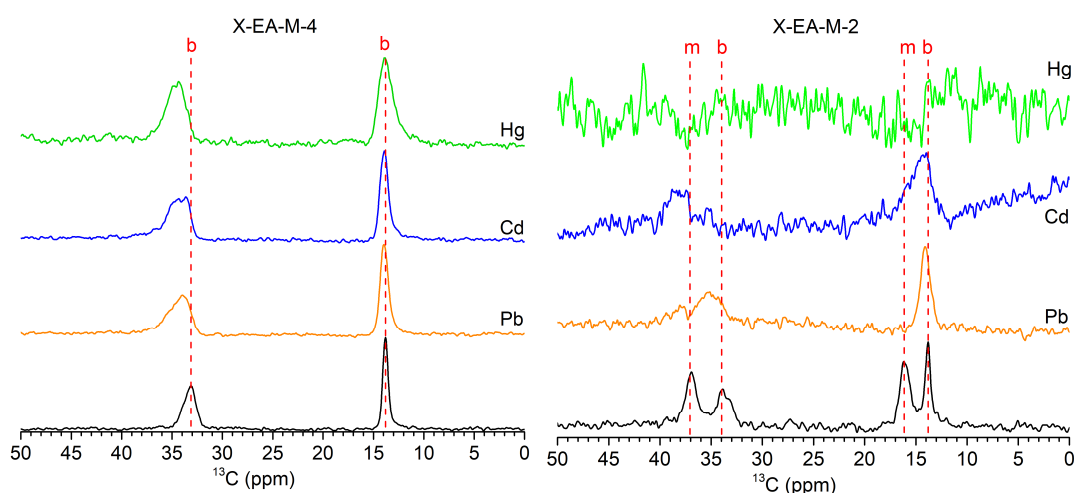


Figura 6.2.2.11. Espectro ^{13}C RMN de X-EA-M-n ($n=2$ y 4) inicial y después la adsorción de Pb^{2+} (naranja), Cd^{2+} (azul) y Hg^{2+} (verde). b: disposición en bicapa paralela y m: disposición en monocapa paralela.

Como se observó en el capítulo 6.1.2, la funcionalización de MEA-M-4 no fue completa y la presencia de sodio en la interlámina produjo diferentes entornos en el catión orgánico. Los espectros de ^{13}C RMN de MEA-M-4 después de las adsorciones presentan el mismo conjunto de señales que la mica funcionalizada inicial, pero con

intensidades relativas diferentes con motivo de la pérdida de catión orgánico durante la adsorción (Figura 6.2.2.12 izquierda). El cambio de intensidad es mayor en Hg-MEA-M-4, ya que, según mostraba los valores de azufre medidos por ICP-MS, es el sistema que más cationes orgánicos desorbe al realizar esta adsorción (Tabla 6.2.2.4).

Los espectros de ^{13}C RMN de MEA-M-2 (Figura 6.2.2.12 derecha) se caracterizan por cuatro señales que se asignan a dos cationes diferentes³²: $\text{HS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3^+$ (40 ppm y 23 ppm) y $^+\text{H}_2\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3^+$ (43 ppm y 33 ppm). Los espectros de ^{13}C RMN tras la adsorción de Pb^{2+} y Hg^{2+} en MEA-M-2 (Figura 6.2.2.12 derecha) solo presentan las señales del carbono de los grupos $\text{CH}_2\text{-NH}_3^+$, es decir, carecen de las señales correspondientes a los grupos $\text{CH}_2\text{-SH}$ (ca. 43 ppm) y $\text{CH}_2\text{-SH}^+$ (ca. 23 ppm). Este hecho puede indicar que se produce la adsorción de metales pesados en los grupos tioles, originando un ensanchamiento de la señal e impidiendo que se pueda distinguir del ruido.

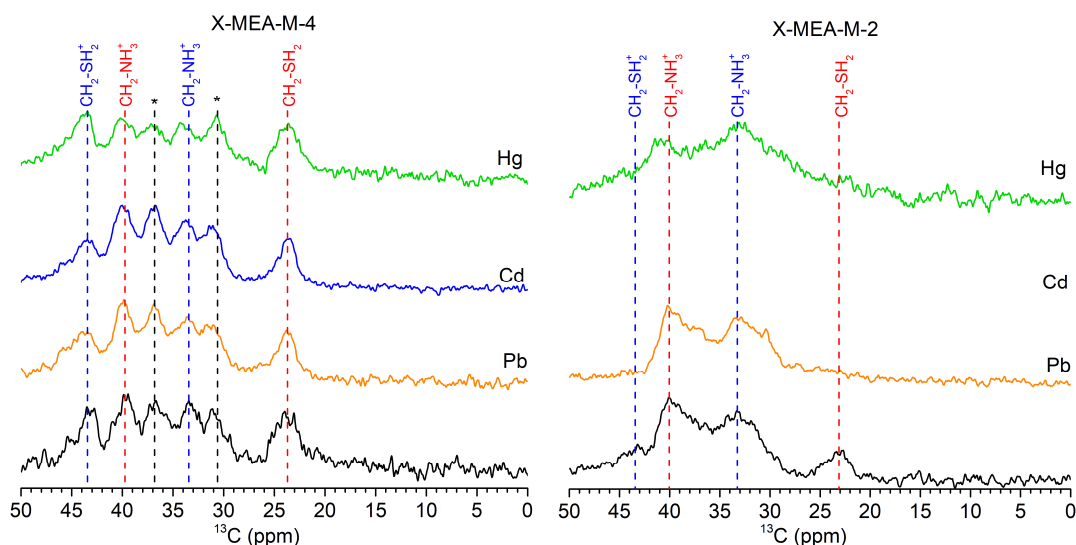


Figura 6.2.2.12. Espectro ^{13}C RMN de X-MEA-M-n ($n=2$ y 4) inicial y después la adsorción de Pb^{2+} (naranja), Cd^{2+} (azul) y Hg^{2+} (verde). Nótese la ausencia de espectro de ^{13}C RMN de la muestra Cd-MEA-M-2, no se pudo realizar la medida por no disponer de la cantidad de muestra necesaria. Las señales marcadas con * se refieren a las nuevas señales debido a diferentes entornos por la presencia de Na^+ interlaminar.

Discusión

Efecto de la carga laminar

Para analizar el efecto que tiene la carga laminar de las micas en la adsorción de metales pesados compararemos los resultados obtenidos de la adsorción en Na-M-2 y Na-M-4.

La mica de mayor carga adsorbe una cantidad menor de cationes de metal pesado a pesar de tener una CEC mayor. Esto es debido a que la mayor carga laminar de Na-M-4 incrementa la interacción electrostática entre los cationes interlaminares y la superficie de la mica, dificultando su intercambio.^{16, 26} Este mismo comportamiento se observó en el estudio del intercambio catiónico en el capítulo 6.2.1.

Esta alta atracción entre los cationes y la superficie de Na-M-4 hace que no se produzca ningún cambio en el espaciado interlaminar, a diferencia de la Na-M-2 cuyo diagrama de DRX muestra una nueva reflexión correspondiente a un espaciado basal mayor al adsorber Cd^{2+} y Hg^{2+} .

Efecto del tipo de metal pesado

Para evaluar el efecto del tipo de catión pesado se analizarán los resultados de la adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} en cada adsorbente.

En general, el orden de las cantidades adsorbidas de cada metal pesado es: $\text{Hg}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Esta misma secuencia se observó en el estudio de la reacción de intercambio catiónico (capítulo 6.2.1) y como se expuso en ese capítulo, este hecho se explica porque el Hg^{2+} tiene mayor tendencia a formar hidroxicomplejos (pK_H (Hg^{2+})=3,4, pK_H (Pb^{2+})=7,7 y pK_H (Cd^{2+})=10,1)² que son termodinámicamente más estables y se adsorben con mayor facilidad que el catión metálico hidratado.³³

Los resultados obtenidos indican la presencia de precipitados tras la adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} . Lo que indica que además del intercambio catiónico se produce adsorción por la formación de precipitados.

Aunque la estructura a largo alcance de los adsorbentes (DRX) permanece inalterada, el estado de hidratación de las láminas depende del tipo de catión metálico adsorbido. La adsorción de Cd^{2+} o Hg^{2+} produce un aumento en el espaciado basal de la mica sódica. Esto es debido a que ambos cationes tienen una entalpia de hidratación mayor, en valor absoluto, que el Pb^{2+} ($\Delta H_{\text{hid}}(\text{Pb}^{2+}) = -1481$ kJ/mol, $\Delta H_{\text{hid}}(\text{Cd}^{2+}) = -1807$ kJ/mol y $\Delta H_{\text{hid}}(\text{Hg}^{2+}) = -1824$ kJ/mol)³⁴, y por tanto, tienen una mayor tendencia a rodearse de moléculas de agua.³⁵

El diagrama de DRX de las muestras EA-M-n ($n = 2$ y 4) tras la adsorción de Cd^{2+} y Hg^{2+} presentan nuevas reflexiones atribuidas a los cationes de metal pesado hidratados en la interlámina. En cuanto a las micas funcionalizadas con MEA, la adsorción de estos dos metales pesados no afecta a la hidratación de MEA-M-4, sin embargo, se observa un cambio en las intensidades relativas de las reflexiones *001* en MEA-M-2. La adsorción de Pb^{2+} no produce cambios en la distancia basal de los adsorbentes.

En general, la cantidad adsorbida de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} depende de las constantes de hidrólisis de cada metal.

El efecto de la presencia de grupo amonio

El análisis del efecto que produce el grupo amonio en la adsorción de los metales pesados se estudió comparando los resultados obtenidos de la adsorción por Na-M-n y la EA-M-n.

Las micas funcionalizadas adsorben una cantidad menor de metal pesado que las micas sódicas. Algunos autores observaron que en arcillas naturales la capacidad de adsorción de metales pesados disminuía al funcionalizarlas con cationes orgánicos.³⁶⁻³⁸ Esta disminución se atribuye a que la ausencia de grupos funcionales capaces de adsorber cationes de metal pesado hace que la adsorción se produzca por intercambio catiónico. El intercambio entre los cationes de metal pesado y los cationes orgánicos está desfavorecido con respecto a las micas sódicas porque los cationes orgánicos están más fuertemente adsorbidos en la mica que los Na^+ .³⁶ Otra posible explicación se basa en la propia reacción de funcionalización que cambia el carácter de las micas de hidrofílico a hidrofóbico y dificulta, por tanto, la adsorción de los cationes de metal pesado. Como excepción encontramos la adsorción de Cd^{2+} ,

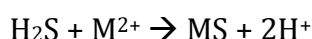
donde se adsorbe prácticamente la misma cantidad en toda la familia de M-2 y una mayor cantidad de Cd^{2+} en EA-M-4 que en Na-M-4. Esto puede ser debido a la formación de especies amorfas que contengan cadmio y que no se observan por DRX.

Los resultados de DRX, TG, ^{23}Na RMN y ^{13}C RMN muestran que la adsorción en EA-M-n se realiza principalmente por intercambio catiónico entre el catión orgánico y el catión de metal pesado, por lo que el grupo amonio no influye en la capacidad de adsorción de los cationes de metal pesado.

El efecto de la presencia de grupo tioles

Para estudiar el efecto que tiene en la adsorción la presencia de grupos tioles se han comparado los resultados obtenidos de las adsorciones por EA-M-n y MEA-M-n.

Los datos de ICP-MS muestran que la presencia de grupos tioles en el catión orgánico disminuye la adsorción de Pb^{2+} y Cd^{2+} , pero mejora la adsorción de Hg^{2+} . Esto se debe a que la adsorción en MEA-M-n de Pb^{2+} y Cd^{2+} se produce principalmente por intercambio catiónico mientras que la adsorción de Hg^{2+} , además se produce una adsorción en sitios específicos (grupos tioles) (Tabla 6.2.2.5). Hay que remarcar que la reacción de adsorción de los cationes mercurio en un grupo tiol está favorecida con respecto a los otros dos cationes de metal pesado, ya que tiene una energía libre de Gibbs más negativa que el Pb^{2+} y Cd^{2+} , y por tanto, favorece su adsorción.³⁹



$$\Delta G^\circ (\text{Hg}^{2+}) = -181,6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ (\text{Cd}^{2+}) = -45,3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ (\text{Pb}^{2+}) = -40,9 \text{ kJ/mol}$$

Estos resultados concuerdan con lo observado en la bibliografía donde arcillas naturales adsorben una mayor cantidad de Hg^{2+} tras funcionalizarlas con grupos tioles.⁴⁰⁻⁴³ También se ha encontrado en motmorillonitas y sepiolitas que la funcionalización con MEA y MPTMS, respectivamente, produce un aumento en la

capacidad de adsorción de Hg^{2+} pero una disminución en la cantidad de Pb^{2+} adsorbido.⁴⁴

Los datos obtenidos de los diagramas de DRX, ICP-MS de azufre y los espectros de ^{13}C RMN indican que, al igual que en las micas funcionalizadas con EA, se produce un intercambio entre los cationes de metal pesado y MEA. La pérdida de cationes orgánicos durante la adsorción es menor en las micas funcionalizadas con MEA que en las EA-M-n, lo que indica que la presencia de grupos tioles aumenta la fuerza de adsorción del catión orgánico, dificultando el intercambio catiónico.

La presencia de grupos tioles en la cadena orgánica proporciona sitios específicos para la adsorción de Hg^{2+} , pero dificulta la adsorción de Pb^{2+} y Cd^{2+} .

Conclusiones

Los datos obtenidos en este capítulo muestran que tanto las micas sódicas como las micas funcionalizadas son capaces de adsorber Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} .

En todos los adsorbentes, se adsorbe una mayor cantidad de Hg^{2+} , seguido de Pb^{2+} y por último Cd^{2+} , siendo la cantidad adsorbida mayor en la mica de menor carga. Este mismo comportamiento se observó en el estudio del intercambio catiónico (capítulo 6.2.1.)

En general, la funcionalización de las micas disminuye la cantidad de metal pesado adsorbido. A excepción de la adsorción de Hg^{2+} donde se observa un aumento en la cantidad de Hg^{2+} adsorbido en las micas funcionalizadas con MEA, ya que la presencia de grupos tioles genera sitios específicos de adsorción.

Con todos los resultados obtenidos en este capítulo se puede concluir que, de todos los sistemas empleados, el mejor adsorbente para el Pb^{2+} y Cd^{2+} es Na-M-2 y en el caso del Hg^{2+} , el mejor adsorbente es la muestra MEA-M-2.

6.2.3. Capacidad de adsorción de metales pesados con dos y tres componentes

En este capítulo se evalúa la selectividad y competitividad en la adsorción conjunta de dos y tres metales pesados por las micas sódicas y funcionalizadas. Para ello, se han elegido como sistemas adsorbentes las micas Na-M-2 y MEA-M-2, ya que son los mejores sistemas adsorbentes (capítulo 6.2.2). La

muestra Na-M-2 es, en general, el mejor sistema adsorbente de Pb^{2+} y Cd^{2+} y la funcionalización con grupos tioles, MEA-M-2, favoreció la adsorción de Hg^{2+} . La metodología empleada para la realización de los experimentos se encuentra descrita en el capítulo 5.2.2. En la Tabla 6.2.3.1 se incluyen los sistemas adsorbentes y los cationes de metales pesados que se van a estudiar.

Tabla 6.2.3.1. Relación de adsorbente y cationes de metal pesado.

Adsorbente	Metales pesados
Na-M-2	Pb^{2+}/Cd^{2+}
	Pb^{2+}/Hg^{2+}
	Cd^{2+}/Hg^{2+}
	$Pb^{2+}/Cd^{2+}/Hg^{2+}$
MEA-M-2	Pb^{2+}/Hg^{2+}
	Cd^{2+}/Hg^{2+}
	$Pb^{2+}/Cd^{2+}/Hg^{2+}$

Resultados

Análisis de las disoluciones

Se midió el pH y la fuerza electromotriz (E_H) tanto a las disoluciones iniciales de los metales pesados como a los sobrenadantes. La representación de estos valores en los diagramas de Pourbaix (ANEXO 6.2.6.8) permite determinar la especie más estable en disolución.

En todas las disoluciones iniciales el catión en estado de oxidación +2 es la especie más estable, aunque en el caso de las disoluciones con mercurio los valores se encuentran muy cerca de la frontera con Hg_2^{2+} .

En general, los sobrenadantes tienen un pH menos ácido y un valor menor de E_H que las disoluciones iniciales. No obstante, las especies más estables en los sobrenadantes son Pb^{2+} y Cd^{2+} . En el caso de las disoluciones finales que contienen mercurio, la especie más estable es HgO para la adsorción en Na-M-2 y mercurio metálico en MEA-M-2.

Las concentraciones de cationes sodio y de metal pesado en las disoluciones iniciales y sobrenadantes se midieron por ICP-MS (ANEXO 6.2.6.9). Con estos valores se calcularon la cantidad de sodio desorbido ($C_{des} (Na^+)$) y de cada catión de metal pesado adsorbido ($C_{ads} (X^{2+})$) (Tabla 6.2.3.2 y Tabla 6.2.3.3).

Tabla 6.2.3.2. Valores de sodio desorbido ($C_{des} (Na^+)$) y de metal pesado adsorbido ($C_{ads} (X^{2+})$) en Na-M-2 tras la adsorción de uno, dos y tres componentes.

	$C_{des} (Na^+)$ (meq/kg)	$C_{ads} (X^{2+})$(meq/kg)			
		Pb ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺	Total
Pb²⁺/Cd²⁺	1643	2263	441	--	2704
Pb²⁺/Hg²⁺	1757	1225	--	1838	3063
Cd²⁺/Hg²⁺	1970	--	320	2101	2421
Pb²⁺/Cd²⁺/Hg²⁺	1910	1304	34	1735	3073

CEC (Na-M-2) = 2475,25 meq/kg

$C_{des} (Na^+) = 1671$ meq/kg (Pb²⁺), 2100 meq/kg (Cd²⁺) y 3286 meq/kg (Hg²⁺)

$C_{ads} (Pb^{2+}) = 3373$ meq/kg, $C_{ads} (Cd^{2+}) = 2100$ meq/kg y $C_{ads} (Hg^{2+}) = 3286$ meq/kg

Al igual que se observó en la adsorción de un solo componente (capítulo 6.2.2), la cantidad de sodio desorbido no supera la CEC teórica en Na-M-2 tanto en la adsorción de dos como de tres componentes (Tabla 6.2.3.2). En la adsorción conjunta, además, la cantidad de Na⁺ desorbido es menor que en la adsorción de un solo tipo de catión de metal pesado (valores representados al pie de la Tabla 6.2.3.2).

En la Tabla 6.2.3.2 se compara la cantidad adsorbida de cada metal pesado en Na-M-2 ($C_{ads}(X^{2+})$). Se observa que la cantidad de Pb²⁺ adsorbido es superior al del Cd²⁺ en el sistema Pb²⁺/Cd²⁺; sin embargo, cuando compite con el Hg²⁺ se adsorbe menos Pb²⁺ que Hg²⁺. En todos los casos, el Cd²⁺ es el catión con la C_{ads} más baja de los tres, siendo menor al competir con Hg²⁺ que con Pb²⁺. Hg²⁺ es, por tanto, el catión de metal pesado con C_{ads} más alta en Na-M-2.

En la adsorción de tres componentes, las cantidades de cada metal pesado adsorbido siguen la relación: Hg²⁺ > Pb²⁺ >> Cd²⁺. La cantidad total de cationes de metal pesado adsorbidos en la adsorción de tres componentes es similar a la observada en la adsorción conjunta de Pb²⁺/Hg²⁺ y superior al de las adsorciones de Pb²⁺/Cd²⁺ y Cd²⁺/Hg²⁺.

En todos los experimentos, la cantidad total de cationes de metal pesado adsorbido en las micas sódicas es mayor que la cantidad de sodio desorbido. Esto

indica que además del intercambio catiónico se producen otros procesos de adsorción como la formación de precipitados y/o la adsorción en sitios específicos. También se observa una disminución en la cantidad total de metal pesado adsorbido con respecto a la adsorción de un solo componente de Pb^{2+} y Hg^{2+} (valores representados al pie de la Tabla 6.2.3.2).

En las micas funcionalizadas con MEA se produce una pequeña desorción de cationes sodio, aunque la cantidad desorbida es menor que en la adsorción de un solo componente (Tabla 6.2.3.3).

Al analizar los valores de C_{ads} de cada tipo de catión de metal pesado, se observa que MEA-M-2 adsorbe una cantidad mayor de Hg^{2+} en presencia de Cd^{2+} que cuando compite con Pb^{2+} . En general, el orden de la cantidad de cationes de metal pesado adsorbido en MEA-M-2 en la adsorción de dos y tres componentes es: $\text{Hg}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$, siendo la cantidad de Hg^{2+} un orden de magnitud superior a los otros dos metales en la adsorción de tres componentes.

Tabla 6.2.3.3. Valores de sodio desorbido ($C_{\text{des}}(\text{Na}^+)$) y de metal pesado adsorbido ($C_{\text{ads}}(\text{X}^{2+})$) en MEA-M-2 tras la adsorción de uno, dos y tres componentes.

	$C_{\text{des}}(\text{Na}^+)$ (meq/kg)	$C_{\text{ads}}(\text{X}^{2+})$ (meq/kg)			
		Pb^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}	Total
$\text{Pb}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$	120	522	--	1359	1881
$\text{Cd}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$	153	--	22	2148	2170
$\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$	133	268	145	1623	2036

$C_{\text{des}}(\text{Na}^+) = 237 \text{ meq/kg}$ (Pb^{2+}), 167 meq/kg (Cd^{2+}) y 340 meq/kg (Hg^{2+})

$C_{\text{ads}}(\text{Pb}^{2+}) = 781 \text{ meq/kg}$, $C_{\text{ads}}(\text{Cd}^{2+}) = 725 \text{ meq/kg}$ y $C_{\text{ads}}(\text{Hg}^{2+}) = 4106 \text{ meq/kg}$

Tanto en la adsorción de dos como de tres componentes, la cantidad total de metal pesado adsorbido es mayor que en la adsorción individual de Pb^{2+} y Cd^{2+} . Sin embargo, MEA-M-2 adsorbe una cantidad total de metal pesado menor que en la adsorción de Hg^{2+} individual.

Cuando se adsorben dos metales pesados, se observa que la mica sódica adsorbe una cantidad mayor de Pb^{2+} y de Cd^{2+} que la mica funcionalizada. En cuanto a la cantidad de Hg^{2+} adsorbido, Na-M-2 adsorbe más Hg^{2+} que MEA-M-2 cuando compite con Pb^{2+} ; sin embargo, en presencia de Cd^{2+} ambas micas adsorben cantidades semejantes de Hg^{2+} .

En la adsorción conjunta de los tres metales pesados, MEA-M-2 adsorbe una menor cantidad de Pb^{2+} y de Hg^{2+} , pero una cantidad mayor de Cd^{2+} que Na-M-2.

Difracción de Rayos X

Se analizaron todas las muestras por DRX para evaluar cómo afecta la adsorción conjunta a la estructura de los adsorbentes y determinar la posible presencia de fases cristalinas nuevas.

El diagrama de DRX de la mica sódica presenta una única reflexión 001 a 1,21 nm debido al sodio hidratado interlaminar.¹⁷ Después de la adsorción de $\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ y $\text{Pb}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ (Figura 6.2.3.1) no se observan cambios en la posición de esta reflexión, indicando que los cationes interlaminares, independientemente de su naturaleza, se encuentran rodeados de una monocapa de agua. En el caso de la adsorción $\text{Pb}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ sí hay cambios en la intensidad de esta reflexión, denotando una disminución en el orden a largo alcance en la dirección del parámetro c de la celda unidad de las micas.

En el caso de la adsorción de $\text{Cd}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$, se sigue observando la reflexión 001 a 1,21 nm, pero aparece otra reflexión más intensa a 1,45 nm, que corresponde a los cationes interlaminares hidratados rodeados por una bicapa de agua. Además, se observa una tercera reflexión a 0,97 nm, atribuida a una estructura laminar colapsada (PDF 00-054-1026).

Por último, en el caso de la adsorción de tres componentes, la reflexión 001 se observa a 1,21 nm, acompañada de dos pequeñas reflexiones a 1,36 nm (estado de hidratación mayor de los cationes interlaminares) y 0,97 nm (mica colapsada).

En general, en aquellos sistemas donde interviene el Pb^{2+} , la reflexión principal 001 aparece a los mismos valores 2θ que en la mica sódica (1,21

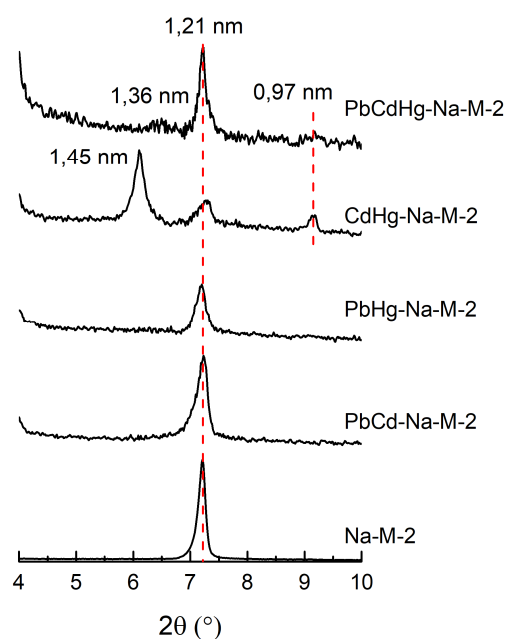


Figura 6.2.3.1. Diagramas de DRX de Na-M-2 antes y después de la adsorción de los metales pesados.

nm). En ausencia de Pb^{2+} (CdHg-Na-M-2) el estado de hidratación principal corresponde a un espaciado basal de 1,45 nm.

Como se expuso en el capítulo 6.1.2, el diagrama de DRX de MEA-M-2 (Figura 6.2.3.2) se caracteriza por tener 3 espaciados basales debido a diferentes disposiciones del catión orgánico:

- bicapa paralela (1,63 nm).
- monocapa no paralela (1,57 nm y 1,46 nm).

Después de la adsorción de Pb^{2+}/Hg^{2+} , el diagrama de DRX solo muestra la reflexión 001 debido a los cationes orgánicos en bicapa paralela (1,63 nm). En el caso de la adsorción de Cd^{2+}/Hg^{2+} y de $Pb^{2+}/Cd^{2+}/Hg^{2+}$ se observa además una segunda reflexión a ca. 1,57 nm compatible con el MEA en disposición monocapa no paralela. Estos cambios podrían deberse a un intercambio catiónico entre los cationes de metal pesado y los cationes orgánicos.

En el ANEXO 6.2.6.10 se muestran los diagramas de DRX en el rango de 2θ entre 10° y 70° . En las muestras PbCd-Na-M-2 y PbHg-Na-M-2 se han detectado reflexiones que corresponden a $Pb(NO_3)_2$. Además, se ha

observado una nueva fase cristalina de cadmio ($Na_2Cd(OH)_4$) y $Cd(NO_3)_2$ en CdHg-Na-M-2. Tanto el diagrama de DRX de PbCd-Na-M-2 como el de CdHg-Na-M-2 presentan un fondo debido a la presencia de especies amorfas. Tras la adsorción de los tres metales pesados en Na-M-2, se ha observado la presencia de $Hg(NO_3)_2$ y $Pb(NO_3)_2$ en el sólido. En la Tabla 6.2.3.4 se resumen las fases encontradas en cada muestra.

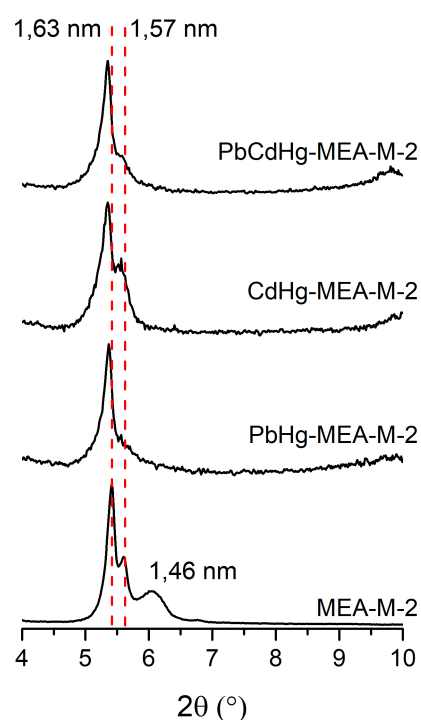


Figura 6.2.3.2. Diagramas de DRX de MEA-M-2 antes y después de la adsorción de los metales pesados.

Tabla 6.2.3.4. Tabla resumen de especies nuevas detectadas por DRX en las muestras.

Muestra	Especies nuevas
PbCd-Na-M-2	Pb(NO ₃) ₂ y especies amorfas
PbHg-Na-M-2	Pb(NO ₃) ₂
CdHg-Na-M-2	Cd(NO ₃) ₂ , Na ₂ Cd(OH) ₄ y especies amorfas
PbCdHg-Na-M-2	Pb(NO ₃) ₂ y Hg(NO ₃) ₂
PbHg-MEA-M-2	Hg(NO ₃) ₂
CdHg-MEA-M-2	Hg(NO ₃) ₂ y CdO
PbCdHg-MEA-M-2	No se detectan fases nuevas

La presencia de fases cristalinas que contienen cationes de metal pesado en las micas sódicas explica, al menos en parte, que la cantidad total de metal pesado adsorbido sea mayor que la cantidad de sodio desorbido (ICP-MS).

En cuanto la adsorción en MEA-M-2, el diagrama de DRX revela la presencia de Hg(NO₃)₂ en PbHg-MEA-M-2, pero no de Pb(NO₃)₂, lo que explica parte de la diferencia entre las cantidades adsorbidas de Pb²⁺ en MEA-M-2 y en Na-M-2. También se ha detectado Hg(NO₃)₂ en CdHg-MEA-M-2, además de CdO. No se observan nuevas fases cristalinas ni modificación en la estructura de la mica funcionalizada después de la adsorción conjunta de tres componentes.

Análisis térmico diferencial/termogravimétrico

En las Figura 6.2.3.3 y Figura 6.2.3.4 se comparan las curvas DTG de todas las muestras después de la adsorción de uno, dos y tres componentes con las curvas DTG de los adsorbentes. En las gráficas se distinguen dos zonas en la que se producen distintos procesos:

- I) Eliminación del agua de coordinación de los cationes interlaminares. El rango de temperatura de esta zona depende del adsorbente. Para la mica sódica está comprendido entre 25 °C y 230 °C y para MEA-M-2 el rango es de 25 °C a 150 °C.
- II) Descomposición de la materia orgánica y/o la volatilización de los cationes de metal pesado. Esta zona se encuentra comprendida entre 230 °C y 850 °C en el caso de la adsorción en micas sódicas y entre 150 °C y 850 °C para las micas funcionalizadas.

En la zona I, las curvas de DTG muestran varias pérdidas de agua debido a las diferentes esferas de hidratación de los cationes. La cantidad de agua que contiene cada sistema se obtuvo por el análisis TG de esta primera zona. Tras la adsorción conjunta de dos y tres cationes de metales pesados la cantidad de agua de coordinación disminuye con respecto al adsorbente en casi todas las muestras (Tabla 6.2.3.5). Como excepción se encuentra la muestra CdHg-Na-M-2, que contiene una mayor cantidad de agua que Na-M-2. Este aumento en la cantidad de agua es compatible con la reflexión *001* a ca. 1,45 nm que presentaba el diagrama de DRX debido a un mayor estado de hidratación de los cationes de metal pesado interlaminares.

Tabla 6.2.3.5. Cantidad de agua en las muestras iniciales y después de las adsorciones

Muestra		mol agua/kg muestra		
		Un componente	Dos componentes	Tres componentes
Na-M-2	Inicial	3,9	3,9	3,9
	Final	3,5 (Pb)	3,6 (Pb-Cd)	3,0
		5,9 (Cd) 2,4 (Hg)	4,8 (Cd-Hg) 2,9 (Pb-Hg)	
MEA-M-2	Inicial	3,4	3,4	3,4
	Final	2,4 (Pb)	2,8 (Cd-Hg)	2,9
		2,4 (Cd) 1,8 (Hg)	2,9 (Pb-Hg)	

La cantidad de agua en Na-M-2 después de cada adsorción conjunta se encuentra a valores intermedios a los observados en la adsorción de cada metal individualmente (capítulo 6.2.2).

Las micas funcionalizadas tienen una cantidad de agua similar después de adsorber 2 o 3 componentes. Dicho valor es mayor que tras la adsorción de cada catión de metal pesado de forma independiente. Esto podría deberse a la pérdida de MEA, que se postulaba en el análisis de los diagramas de DRX, ya que una disminución en el número de cationes orgánicos reduciría el carácter hidrofóbico de la mica y permitiría la mayor incorporación de moléculas de agua en el espacio interlaminar.

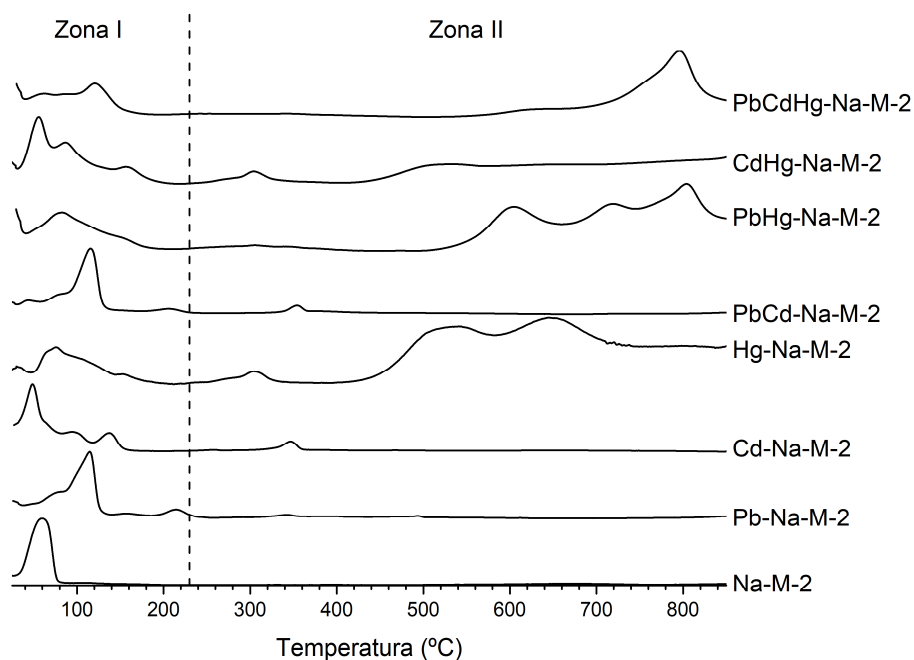


Figura 6.2.3.3. Curva de DTG de Na-M-2 antes y después de la adsorción de uno, dos y tres componentes.

En la zona II de la curva de DTG de PbCd-Na-M-2 (Figura 6.2.3.3), se observa a 350 °C una pérdida de masa que en la bibliografía se atribuye a la eliminación de agua de coordinación de CdO, y que coincide con los resultados obtenidos en la adsorción individual de Cd²⁺ (capítulo 6.2.2).²⁷ El diagrama de DRX de la muestra no presentaba las reflexiones propias del CdO, lo que indica que es amorfo y explicaría el fondo del diagrama de DRX.

La curva de DTG de PbHg-Na-M-2 (Figura 6.2.3.3) presenta 3 pérdidas de masa en el rango 500-850 °C debido a la eliminación de mercurio coordinado con los oxígenos basales.²⁸⁻²⁹ Estas pérdidas se producen a una temperatura mayor que en la adsorción única de mercurio (Hg-Na-M-2), lo que indica que la adsorción de los cationes Hg²⁺ se produce en sitios energéticamente más estables.

En la curva de DTG de CdHg-Na-M-2 (Figura 6.2.3.3) se observa tanto la señal atribuida a la deshidratación del CdO²⁷ como las señales correspondientes a la vaporización del mercurio que forma complejos de esfera externa (ca. 300 °C) y complejos de esfera interna (ca. 500 °C).²⁸⁻²⁹

En la muestra PbCdHg-Na-M-2, se observa únicamente la señal correspondiente a la vaporización del Hg²⁺ formando complejos de esfera interna,

que se produce en dos etapas (ca. 630 °C y 800 °C)²⁸⁻²⁹ y a mayor temperatura que en la adsorción de un solo componente.

Todas las curvas de DTG de las micas funcionalizadas después de la adsorción conjunta (Figura 6.2.3.4) muestran el mismo conjunto de señales que se observaron para la Hg-MEA-M-2.²⁸⁻³⁰

- I) Eliminación del mercurio adsorbido en la cadena orgánica.
- II) Descomposición del MEA.
- III) Vaporización del mercurio que forma complejos de esfera externa e interna.

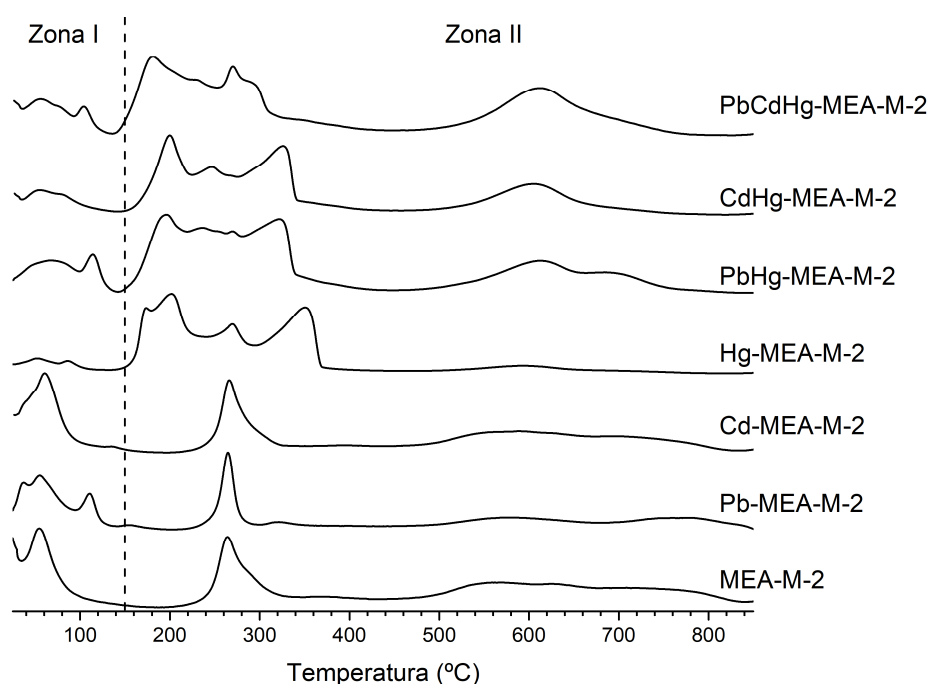


Figura 6.2.3.4. Curva de DTG de MEA-M-2 antes y después de la adsorción de uno, dos y tres componentes.

Las temperaturas a las que aparece cada señal dependen de cada sistema (Tabla 6.2.3.6). A excepción de la eliminación del Hg^{2+} ubicado en los huecos pseudo hexagonales (C.E.I), las señales aparecen a una temperatura menor que en la adsorción única de Hg^{2+} . Esta disminución en la temperatura es mayor cuando el Hg^{2+} compite con Pb^{2+} que con Cd^{2+} . La temperatura a la que aparecen las distintas pérdidas de masa es aún menor cuando se adsorben conjuntamente los tres cationes de metal pesado a la vez. En general, la eliminación del Hg^{2+} que forma complejos de esfera interna se produce a ca. 610 °C, a excepción del PbHg-MEA-M-2, en el que la vaporización de este Hg^{2+} se produce en dos fases (ca. 610 °C y a ca. 700 °C).

Tabla 6.2.3.6. Temperaturas a la que se produce la eliminación del Hg^{2+} adsorbido en MEA (Hg_{ads}), la descomposición del MEA (MEA_{desc}), la vaporización del Hg^{2+} formando complejo de esfera externa (C.E.E.) y formando complejo de esfera interna (C.E.I.).

	Hg_{ads}	MEA_{desc}	C.E.E.	C.E.I.
Hg-MEA-M-2	200 °C	270 °C	350 °C	600 °C
PbHg-MEA-M-2	190 °C	240 °C	320 °C	610 °C y 700 °C
CdHg-MEA-M-2	200 °C	245 °C	325 °C	610 °C
PbCdHg-MEA-M-2	180 °C	230 °C	280 °C	610 °C

Determinación de la cantidad de alquilamonio en la mica

La cuantificación de grupos tioles remanentes tras la adsorción, se determinó mediante la concentración de azufre medido por ICP-MS. Conociendo la cantidad de azufre, se puede calcular la cantidad de MEA presente en las micas ya que cada molécula de MEA tiene un átomo de azufre (Tabla 6.2.3.7).

Tabla 6.2.3.7. Contenido de grupos tioles después de la adsorción de dos y tres componentes.

Cantidad de grupos tioles (meq tiol/kg muestra)	
Inicial	3010 ±9
$\text{Pb}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$	1659 ±6
$\text{Cd}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$	2030 ±7
$\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$	2008 ±9

La cantidad de MEA en las micas después de la adsorción es menor que en la MEA-M-2 inicial, esto corrobora la desorción de cationes orgánicos postulada a partir de los cambios observados en las reflexiones *001*. Esta disminución también es compatible con el aumento de la cantidad de agua (TG), ya que al perder cadena orgánica disminuye el carácter hidrofóbico de la mica.

Tabla 6.2.3.8. Cantidad total de cationes de metal pesado adsorbido $\text{C}_{\text{ads}}(\text{X}^{2+}_{\text{total}})$ y la cantidad de MEA desorbido ($\text{C}_{\text{des}}(\text{MEA}+\text{Na}^+)$).

	$\text{C}_{\text{ads}}(\text{X}^{2+}_{\text{total}})$ (meq/kg)	$\text{C}_{\text{des}}(\text{MEA}+\text{Na}^+)$ (meq/kg)
PbHg-MEA-M-2	2170	1504
CdHg-MEA-M-2	1881	1100
PbCdHg-MEA-M-2	2036	1135

La cantidad de cationes desorbidos ($\text{C}_{\text{des}}(\text{MEA}+\text{Na}^+)$) es menor que la cantidad total de metal pesado adsorbido en las micas funcionalizadas (Tabla 6.2.3.8). Esto corrobora que además del intercambio catiónico se producen otros mecanismos de adsorción, como la formación de precipitados en el sólido observados por DRX y/o la adsorción en sitios específicos, que justificaría la señal

observada en las curvas de DTG entre 180 °C y 200 °C atribuido a la eliminación del mercurio adsorbido en el MEA.

Espectroscopía RMN

Como se ha observado en el capítulo 6.2.2, la eliminación de metales pesados en las micas se produce principalmente por intercambio catiónico. Para conocer los cambios en la estructura a corto alcance que se producen en las micas, se analizaron las micas sódicas antes y después de las adsorciones por ^1H , ^{19}F , ^{23}Na , ^{27}Al y ^{29}Si RMN. En la mica funcionalizada, además del intercambio catiónico, se produce adsorción en sitios específicos, lo que dificulta el análisis de los resultados.

Los procesos de adsorción de los metales pesados se realizan, como se ha observado en los capítulos anteriores, principalmente por intercambio con los cationes sodio presentes en el espaciado interlaminar de las micas. Por lo tanto, es fundamental para entender estos procesos conocer el orden a corto alcance de los núcleos presentes en este espacio. Por ello, se utiliza la ^{23}Na y ^1H RMN.

Los espectros de ^{23}Na RMN de la mica sódica se caracterizan por tres señales (Figura 6.2.3.5 izquierda):^{12, 31}

- I) Entre 10 y -30 ppm debido al sodio interlaminar hidratado.
- II) A ca. 5 ppm correspondiente a la sodalita.
- III) A ca. 30 ppm que se atribuye al sodio no intercambiable.

La intensidad de la señal de ^{23}Na del sodio hidratado en la interlámina disminuye tras las adsorciones conjuntas e individuales, coincidiendo con los valores de desorción de Na^+ que mostraba los datos de ICP-MS. No se observan cambios en la señal a ca. -37 ppm debido al sodio no intercambiable, ni en la señal correspondiente a la sodalita (ca. 5 ppm) en las muestras tras la adsorción de uno o varios componentes. Esto indica que efectivamente el procedimiento principal en la adsorción de los distintos metales pesados ha sido el intercambio catiónico entre los Na^+ y los metales pesados.

El espectro de ^1H RMN de Na-M-2 presenta una señal principal a ca. 4,4 ppm (Figura 6.2.3.5 derecha) correspondiente al agua de coordinación del catión interlaminar.⁴⁵ También se distingue una pequeña señal a 1,4 ppm atribuida a

grupos hidroxilos reemplazando parcialmente al flúor estructural.⁴⁵ Tras las adsorciones conjuntas e individuales, la señal del agua de coordinación resuena a frecuencias mayores lo que indica una mayor acidez en el espacio interlaminar.⁴⁶ Esto es debido a que los cationes de metal pesado poseen una constante de acidez mayor que la del sodio ($\text{pKa}(\text{Na}^+) = 14,77$; $\text{pKa}(\text{Pb}^{2+}) = 8,00$; $\text{pKa}(\text{Cd}^{2+}) = 9,10$ y $\text{pKa}(\text{Hg}^{2+}) = 3,49$).² También se observa un aumento en la señal de los grupos hidroxilos y una señal a ca. 7,7 ppm debido a la presencia de iones hidronio como consecuencia del bajo pH de las disoluciones.⁴⁷

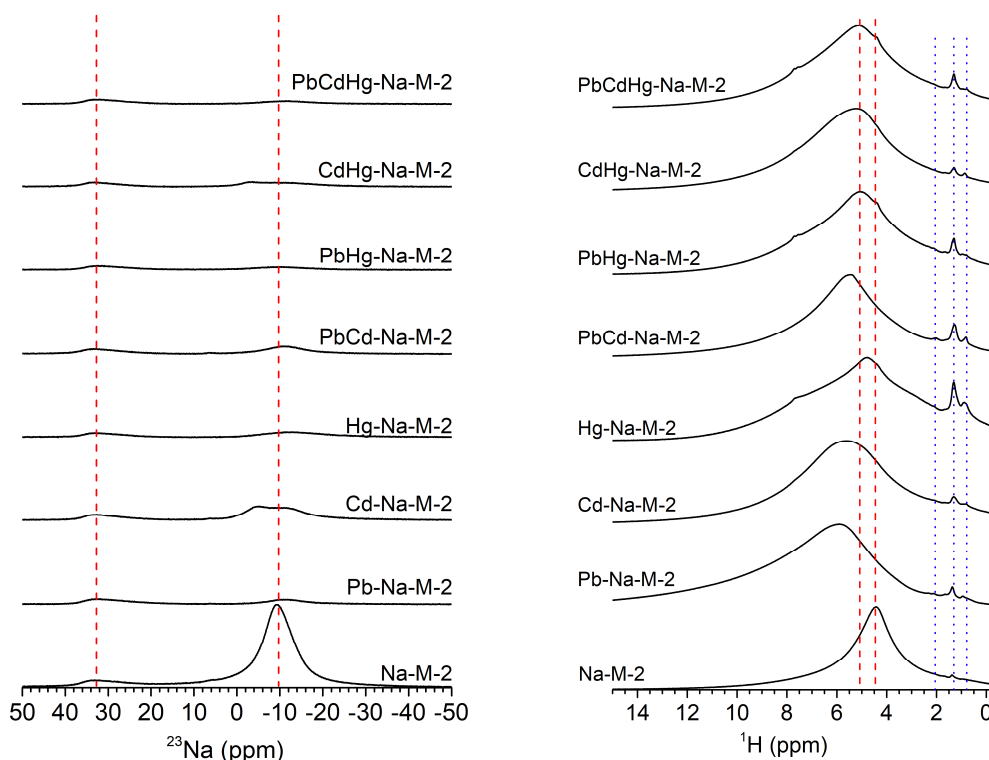


Figura 6.2.3.5. Espectros de ^{23}Na RMN (izquierda) y ^1H RMN (derecha) de Na-M-2 antes y después de cada adsorción conjunta comparados con los espectros de ^{23}Na RMN y ^1H RMN de las muestras tras las adsorciones individuales.

Para evaluar los posibles cambios producidos en la capa octaédrica, se realizó un análisis por espectroscopía de ^{19}F RMN de las muestras. El espectro de ^{19}F RMN de Na-M-2 muestra dos señales (Figura 6.2.3.6), una de mayor intensidad centrada a ca. -177 ppm debido al entorno $\text{F}-3\text{Mg}^{13}$ y una segunda señal centrada a -182 ppm que corresponde a un entorno $\text{F}-2\text{Mg}-1\text{Na}^{13}$. Este sodio en la capa octaédrica corresponde al sodio no intercambiable detectado por ^{23}Na RMN.

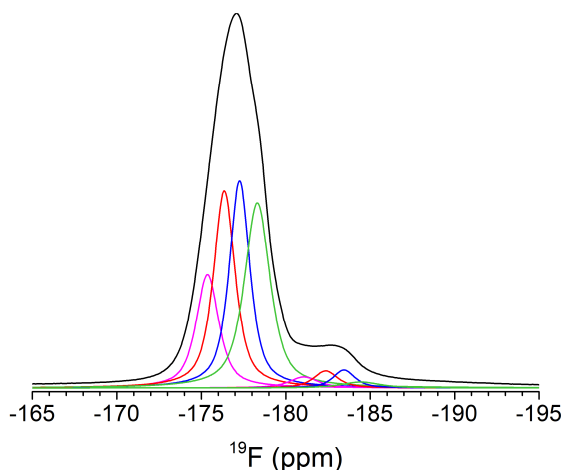


Figura 6.2.3.6. Espectro de ^{19}F RMN de Na-M-2 y deconvolución.

Los cationes Mg se ubican en el centro del hueco octaédrico y los iones flúor se pueden situar en configuración cis o trans (Figura 6.2.3.7).¹³ Además, como se ha observado en el espectro de ^1H RMN, la mica posee grupos hidroxilos que pueden sustituir a los F^- en la capa octaédrica. Por todo ello, existen cuatro configuraciones posibles para cada entorno de iones flúor: $\text{F}-\text{Mg}-\text{F}$ (cis), $\text{F}-\text{Mg}-\text{F}$ (trans), $\text{F}-\text{Mg}-\text{OH}$ (cis) y $\text{F}-\text{Mg}-\text{OH}$ (trans) (Figura 6.2.3.7) y por tanto, cada señal de ^{19}F se descompone en 4 señales (Figura 6.2.3.6).¹³

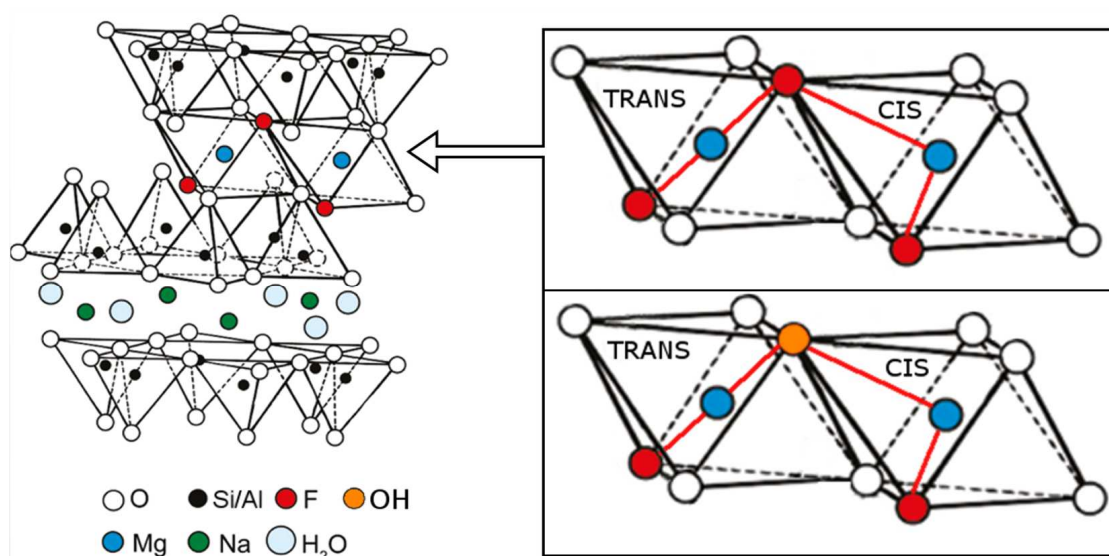


Figura 6.2.3.7. Esquema de las configuraciones de F^- en la mica.

En todos los casos, los espectros de ^{19}F RMN de las micas después de las adsorciones muestran las señales de los entornos F-3Mg y F-2Mg-1Na pero se observan pequeñas variaciones en las frecuencias a las que resuena el ^{19}F de ambos entornos (Figura 6.2.3.8). No se puede deducir que las distintas adsorciones produzcan cambios estructurales en el entorno de F-3Mg o F-2Mg-1Na ya que las variaciones de los desplazamientos químicos se encuentran dentro del rango de error.

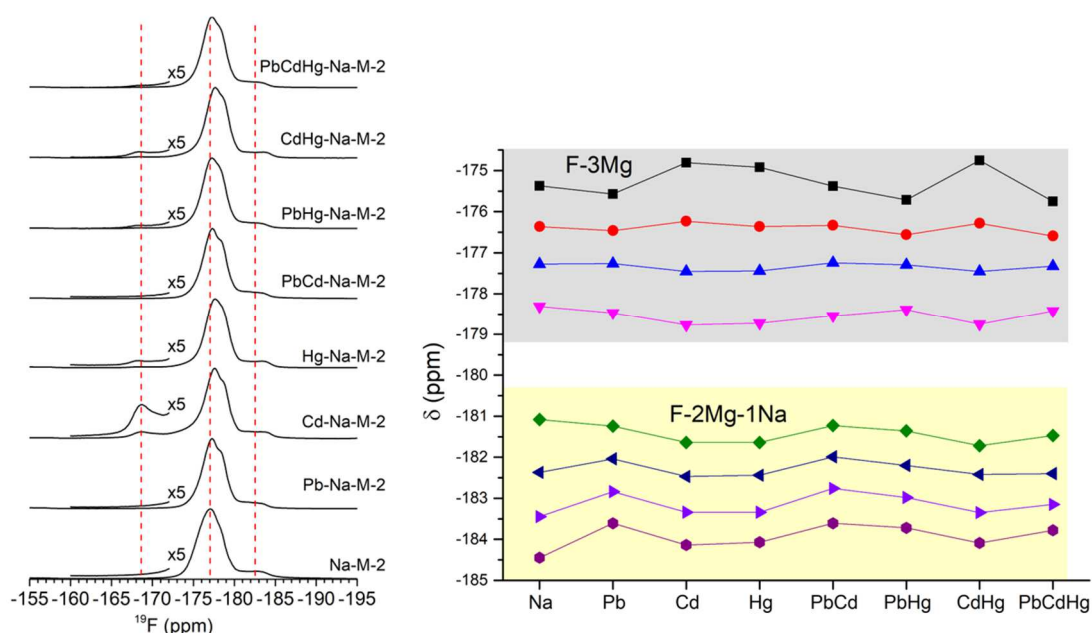


Figura 6.2.3.8. Espectro de ^{19}F RMN y gráfica de desplazamiento químico de los entornos F-3Mg y F-2Mg-1Na de la mica inicial y después de cada adsorción.

Después de la adsorción de Cd^{2+} , y en menor medida, tras la adsorción de Hg^{2+} se observa una señal a ca. -167 ppm que podría deberse a una vacante producida por la lixiviación de Mg^{2+} o Na^+ (F-2Mg-1Vac). Esta misma señal aparece en los espectros de ^{19}F RMN de las muestras después de la adsorción conjunta en las que está el Cd^{2+} presente, a excepción de PbCd-Na-M-2 debido a que en este caso la cantidad de Cd^{2+} adsorbida es muy baja.

En la Figura 6.2.3.9 se comparan los porcentajes de participación de los tres entornos en los distintos experimentos de adsorción (F-3Mg, F-2Mg-1Na y F-2Mg-1Vac). Se observa que la adsorción de metales pesados genera cambios en la distribución de los entornos de F. Así, tras las adsorciones se favorece los entornos F-3Mg (92% para la Na-M-2 y aproximadamente 95-96% tras las adsorciones)

mientras que la participación de los entornos F-2Mg-1Na se ve desfavorecida (8% en Na-M-2 y 5% tras las adsorciones). En el caso particular de la adsorción de Cd^{2+} se observa un descenso notable del entorno F-3Mg acompañado por un aumento considerable del entorno F-2Mg-1Vac. Esto indica que en esta adsorción se produce una lixiviación de los iones Mg^{2+} de la capa octaédrica. Este comportamiento se observa, aunque en mucha menor medida, en la adsorción individual de Hg^{2+} y en la adsorción conjunta de Cd^{2+} y Hg^{2+} ; sin embargo, no aparece cuando el catión Pb^{2+} interviene en las adsorciones.

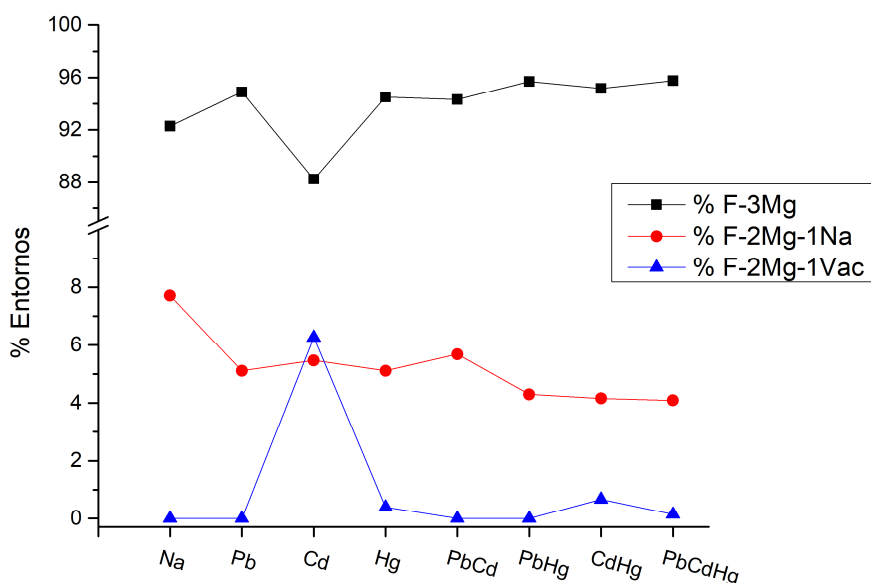


Figura 6.2.3.9. Gráfica de la contribución de cada entorno de ^{19}F RMN de Na-M-2 antes y después de cada adsorción.

Como se ha observado en capítulos anteriores, la adsorción de los metales pesados puede generar cambios en la estructura de la mica, especialmente en la capa tetraédrica. Para obtener información sobre estos cambios se han medido los espectros de ^{29}Si y ^{27}Al RMN. En la Figura 6.2.3.10 se comparan los espectros ^{29}Si RMN de Na-M-2 antes y después de cada adsorción. Además, se ha realizado la deconvolución de todos los espectros, el desplazamiento químico y el porcentaje de cada señal se muestran en el ANEXO 6.2.6.11.

Como ya se ha descrito anteriormente, el espectro de ^{29}Si RMN de Na-M-2 se caracteriza por un conjunto de señales en la región de -70 ppm a -100 ppm debido a las señales de los entornos Q^3 (mAl) ($3 \leq m \leq 0$)¹⁷ de la mica y dos señales debido a impurezas: forsterita (ca. -61,5 ppm)¹⁷ y sodalita (ca. -85 ppm).⁴⁸

Los espectros de ^{29}Si RMN de las muestras después de adsorber Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} de forma individual presentan el mismo conjunto de señales Q^3 (mAl); sin embargo, éstas resuenan a frecuencias menores que en la mica inicial. Esto es debido a que, como se observó en el capítulo 6.2.1, los cationes de metal pesado forman complejos de esfera interna coordinándose con los oxígenos basales lo que provoca una distorsión en la red tetraédrica que produce cambios en los entornos de Si.¹¹

En estudios anteriores se observó que la frecuencia a la que resuena el Si de los distintos entornos Q^3 (mAl) depende del radio iónico del catión interlamilar.¹¹ Cuando se analizan los resultados correspondientes a las muestras tras la adsorción de un elemento (Figura 6.2.3.11), se observa que el cambio en el desplazamiento químico depende de forma lineal con el radio iónico de los cationes de metal pesado (r). En las adsorciones conjuntas, la posición de estas señales apenas varía con respecto a las adsorciones individuales, aunque sí sufren cambios en su intensidad relativa.

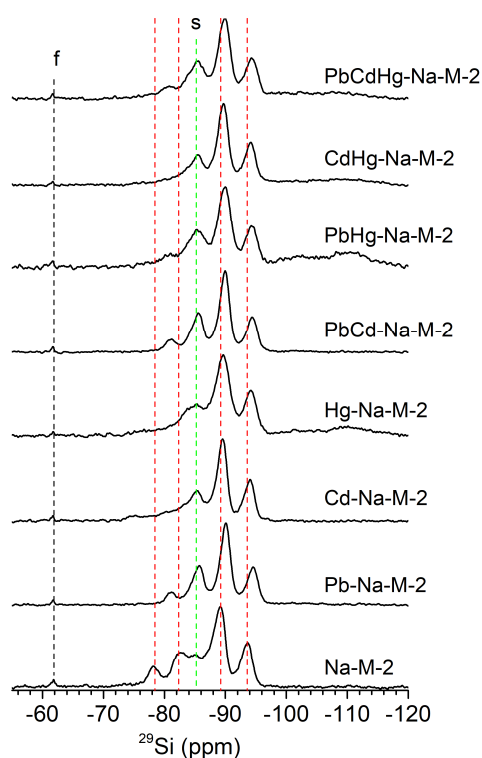


Figura 6.2.3.10. Espectros de ^{29}Si RMN de Na-M-2 antes y después de cada adsorción. f= forsterita y s = sodalita.

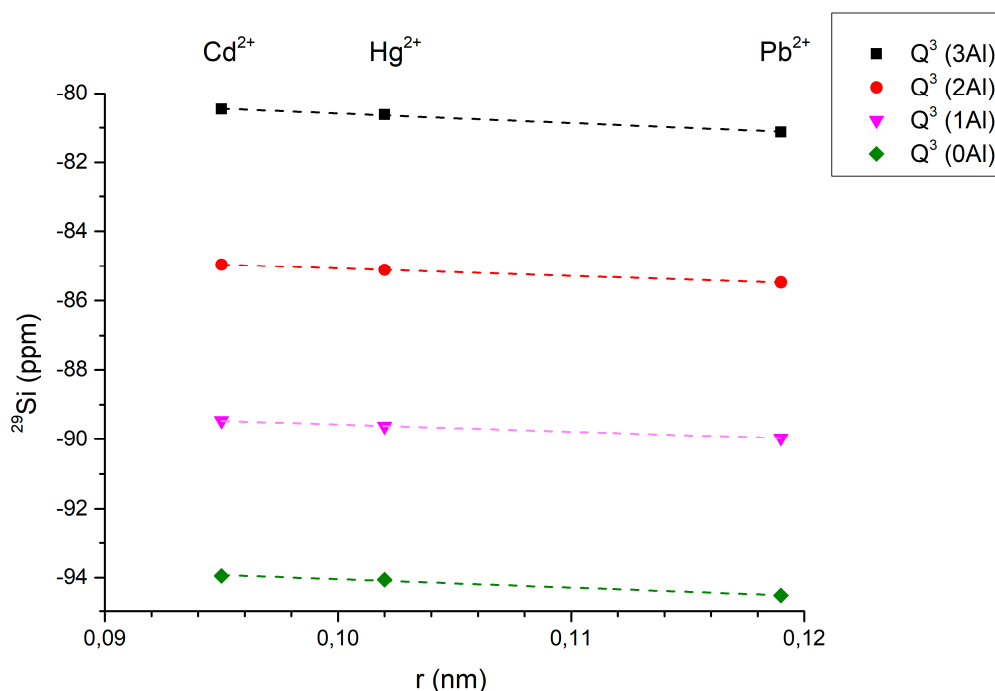


Figura 6.2.3.11. Desplazamiento químico de la señal ^{29}Si RMN frente al radio iónico (r) de Na-M-2 después de la adsorción de un componente.

Los espectros de ^{29}Si RMN de Hg-Na-M2 y Cd-Na-M-2 (Figura 6.2.3.12) muestran un segundo conjunto de señales de entornos Q^3 (mAl) ($3 \leq m \leq 0$) (Mica-B) a frecuencias mayores que la muestra original (Mica-A), cuya contribución total al espectro es de entorno al 30% (ANEXO 6.2.6.11). La aparición de este nuevo conjunto de señales coincide con la señal observada en los espectros de ^{19}F atribuida a entornos F-2Mg-1Vac, por lo que se puede deducir que estas señales se deben a una estructura laminar con carácter dioctaédrico. Se han encontrado en la bibliografía numerosos estudios en donde se revela que los entornos de ^{29}Si de las arcillas resuenan a frecuencias menores en arcillas dioctaédricas que en las trioctaédricas.¹⁵ Esto indica que en estos procesos de adsorción se produce una lixiviación de los cationes estructurales, generando dos tipos de láminas.

Esta nueva estructura laminar aparece también, al igual que ocurría con la señal de ^{19}F asociada a F-2Mg-1Vac, en aquellas adsorciones multicomponentes en las que interviene el Cd^{2+} y el Hg^{2+} , no así con el Pb^{2+} . Sin embargo, la cantidad de esta nueva estructura presente en las muestras es de ca. 25%, siendo algo menor que tras las adsorciones individuales (ca. 30%).

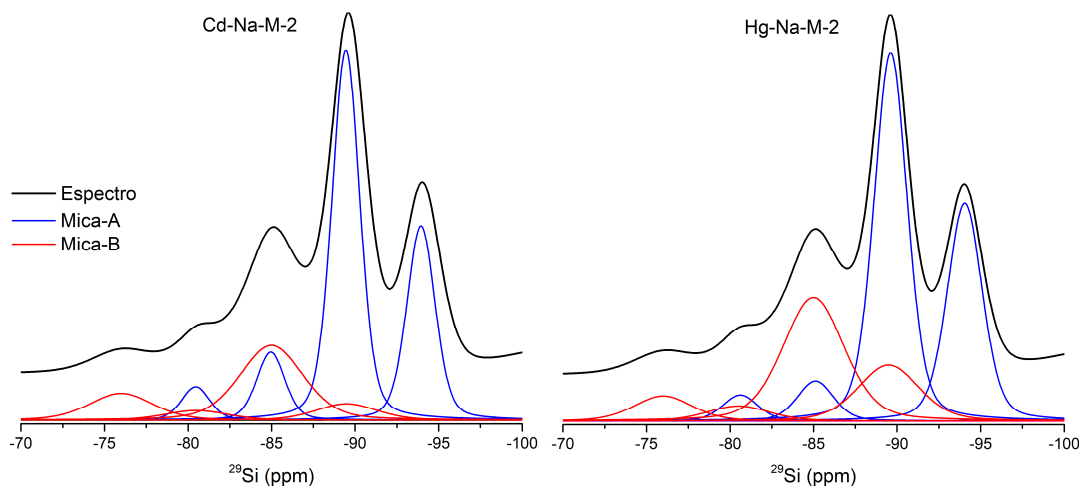


Figura 6.2.3.12. Deconvolución del espectro de ^{29}Si RMN de Cd-Na-M-2 (izquierda) y Hg-Na-M-2 (derecha).

El espectro de ^{29}Si RMN también muestra una señal a ca. -110 ppm en Hg-Na-M-2 debido a entornos $\text{Q}^4(0\text{Al})$ de SiO_2 amorfo⁴⁹ (Figura 6.2.3.10). Esta señal, además, se observa en todos los casos de adsorción conjunta de los metales debido al bajo pH de las disoluciones de partida.

Por último, el estudio de la red tetraédrica se completó analizando los espectros de ^{27}Al RMN. Debido al carácter cuadrupolar de este núcleo es difícil diferenciar distintos entornos con igual número de coordinación. Sin embargo, se observa que en todas las adsorciones, existe una única señal a 65 ppm debido al aluminio en coordinación tetraédrica¹⁴ y no se distingue la aparición de ningún aluminio en coordinación octaédrica, infiriendo, por tanto, que no existe lixiviación de este catión de la estructura al espacio interlamilar (Figura 6.2.3.13).

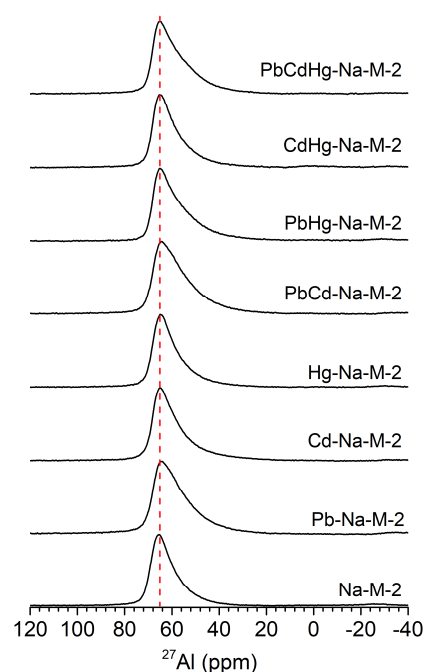


Figura 6.2.3.13. Espectros de ^{27}Al RMN de Na-M-2 antes y después de cada adsorción.

Discusión

Efecto de la adsorción conjunta de los cationes de metal pesado.

En este punto se va a evaluar el efecto que tiene la presencia de dos y tres cationes de metal pesado en la adsorción de éstos por Na-M-2.

Como se puede observar en la Figura 6.2.3.14, indistintamente del número de cationes de metal pesado y de su naturaleza, la cantidad total de cationes de metal pesado es siempre superior a la cantidad de sodio desorbido. Esto indica que se producen dos mecanismos de adsorción: en sitios inespecíficos (intercambio catiónico) y adsorción en sitios específicos y/o formación de los precipitados observados en los diagramas de DRX.

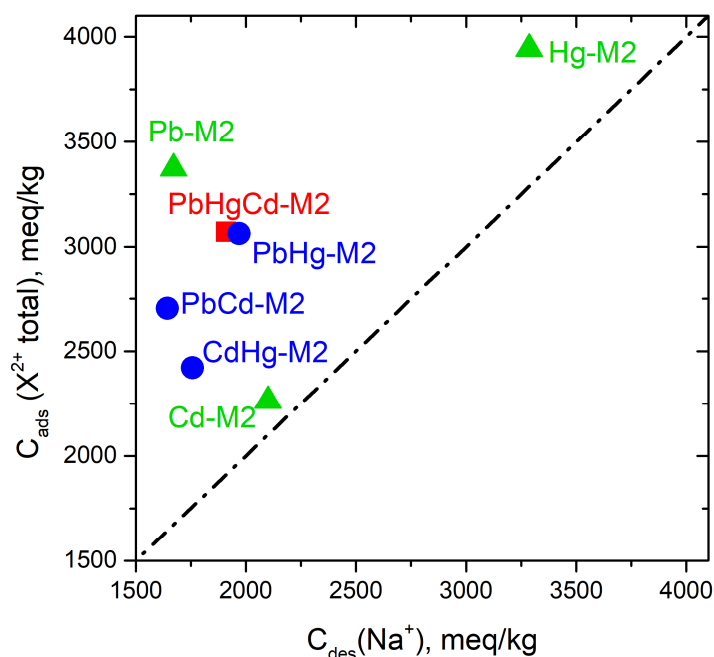


Figura 6.2.3.14. Cantidad total de catión de metal pesado adsorbido frente a la cantidad de Na^+ desorbido en los distintos sistemas estudiados.

En estudios previos se observó que la adsorción conjunta de metales pesados en arcillas naturales tiene un carácter competitivo por los sitios activos de adsorción.⁵⁰⁻⁵³ En la Figura 6.2.3.15 se representa en círculos la cantidad total de metal pesado adsorbido y el porcentaje de participación de cada tipo de catión en la adsorción. Se observa que la cantidad total de metal pesado en los sistemas de dos y tres componentes es menor que en la adsorción de Pb^{2+} y Hg^{2+} de forma individual,

indicando que al igual que en las arcillas naturales de la bibliografía, se produce una competitividad por lo sitios activos de la mica dificultando la adsorción.

En el sistema Pb^{2+}/Hg^{2+} se adsorbe un 60 % de Hg^{2+} , mientras que de Pb^{2+} se adsorbe el 40 %. Cuando la adsorción implica al Cd^{2+} (Pb^{2+}/Cd^{2+} y Cd^{2+}/Hg^{2+}), se adsorbe mayoritariamente Pb^{2+} o Hg^{2+} (ca. 85 %) siendo la adsorción de Cd^{2+} minoritaria (ca. 15 %).

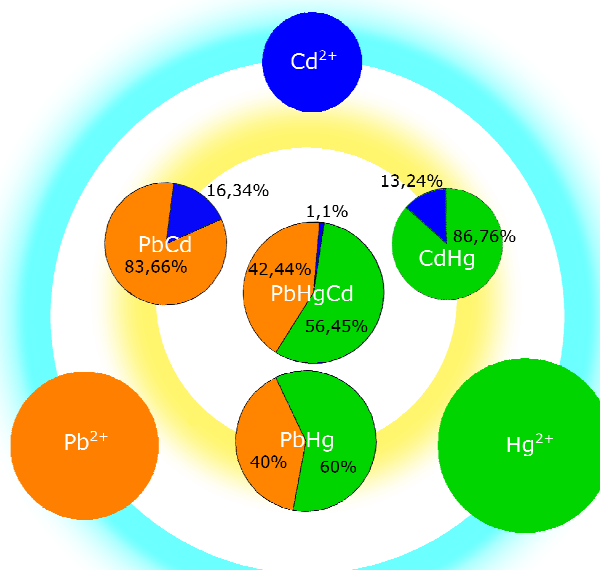


Figura 6.2.3.15. Porcentaje de participación de cada catión en la adsorción total de metal pesado en Na-M-2.

En la adsorción conjunta de los tres cationes de metal pesado, el Hg^{2+} es el catión que más se adsorbe con un porcentaje ligeramente inferior al obtenido en la adsorción de Pb^{2+}/Hg^{2+} . El porcentaje de Pb^{2+} adsorbido es similar al de la adsorción de Pb^{2+}/Hg^{2+} , en el caso del Cd^{2+} el porcentaje de adsorción es muy pequeño con respecto a los otros sistemas.

Se observa que el orden de la selectividad de adsorción de cada catión de metal pesado en la adsorción de dos y tres componentes es: $Hg^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+}$. Siendo la cantidad adsorbida mayor cuanto menor sea la selectividad del catión con el que compite. Como se expuso en el capítulo 6.2.2, la adsorción está favorecida por la formación de hidroxicomplejos.³³ Es por ello que en los diferentes sistemas se adsorbe una cantidad mayor de Hg^{2+} que posee una constante de hidrólisis mayor ($pK_H=3,4$), seguido del Pb^{2+} ($pK_H=7,7$) y finalmente el Cd^{2+} ($pK_H=10,1$)².

Tras la adsorción, se observa que se produce una distorsión de los huecos pseudo hexagonales de la capa tetraédrica de la mica debido a que el catión de metal pesado forma complejos de esfera interna, el grado de distorsión depende del radio del catión adsorbido (^{29}Si RMN). Además, la adsorción de Cd^{2+} , y en menor medida la de Hg^{2+} , produce la lixiviación de Mg^{2+} de la capa octaédrica, generando un nuevo

tipo de partículas con una composición química diferente. El magnesio lixiviado puede ubicarse en el espacio interlaminar, generando un estado de hidratación mayor observado en los diagramas de DRX.

Efecto de la presencia de grupos tioles

Para analizar la influencia de los grupos tioles en la adsorción, se va a realizar un estudio comparativo de los resultados obtenidos por la Na-M-2 y MEA-M-2 en la adsorción conjunta de Pb^{2+}/Hg^{2+} , Cd^{2+}/Hg^{2+} y $Pb^{2+}/Cd^{2+}/Hg^{2+}$.

En la Figura 6.2.3.16 se muestra la cantidad total de metal pesado adsorbido en cada sistema y el porcentaje de participación de cada uno de los cationes de metal pesado. Al funcionalizar la mica, la cantidad total de metal pesado adsorbido disminuye en todos los sistemas, aunque en el caso de la adsorción de Cd^{2+}/Hg^{2+} la diferencia es menor. La adsorción en las micas funcionalizadas se produce principalmente por intercambio catiónico (Tabla 6.2.3.8). La reacción de intercambio catiónico entre los cationes de metal pesado y MEA está desfavorecido con respecto al intercambio con Na^+ , ya que la cadena orgánica está más fuertemente adsorbida a la mica.³⁶ Además, la funcionalización con MEA provoca que la mica tenga un carácter hidrofóbico, lo que hace que el intercambio del catión en la interlámina esté menos favorecido.

La presencia de MEA en la mica perjudica la adsorción de Pb^{2+} tanto en la adsorción de dos como de tres componentes. En el caso del Cd^{2+} , cuando solo compite con Hg^{2+} , la cantidad adsorbida de este catión es mínima (1,02%) debido a la mayor selectividad en la adsorción del Hg^{2+} que presenta la mica y a la gran afinidad con los grupos tioles que ya se observó en el capítulo 6.2.2. Sin embargo, cuando compiten los tres cationes de metal pesado, se adsorbe mayor cantidad de Cd^{2+} en la mica funcionalizada que en la original. Esto puede explicarse porque la cantidad total de cationes de metal pesado adsorbidos en MEA-M-2 es menor que en la mica sódica, y por tanto existe un mayor número de sitios activos libres para el Cd^{2+} . Además, el Cd^{2+} posee una energía libre de Gibbs más baja en la reacción de adsorción en grupos tioles que el Pb^{2+} , por lo que la adsorción de Cd^{2+} en los grupos tioles está más favorecida que la de Pb^{2+} ($\Delta G^\circ (Hg^{2+}) = -181,6 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G^\circ (Cd^{2+}) = -45,3 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta G^\circ (Pb^{2+}) = -40,9 \text{ kJ/mol}$)³⁹.

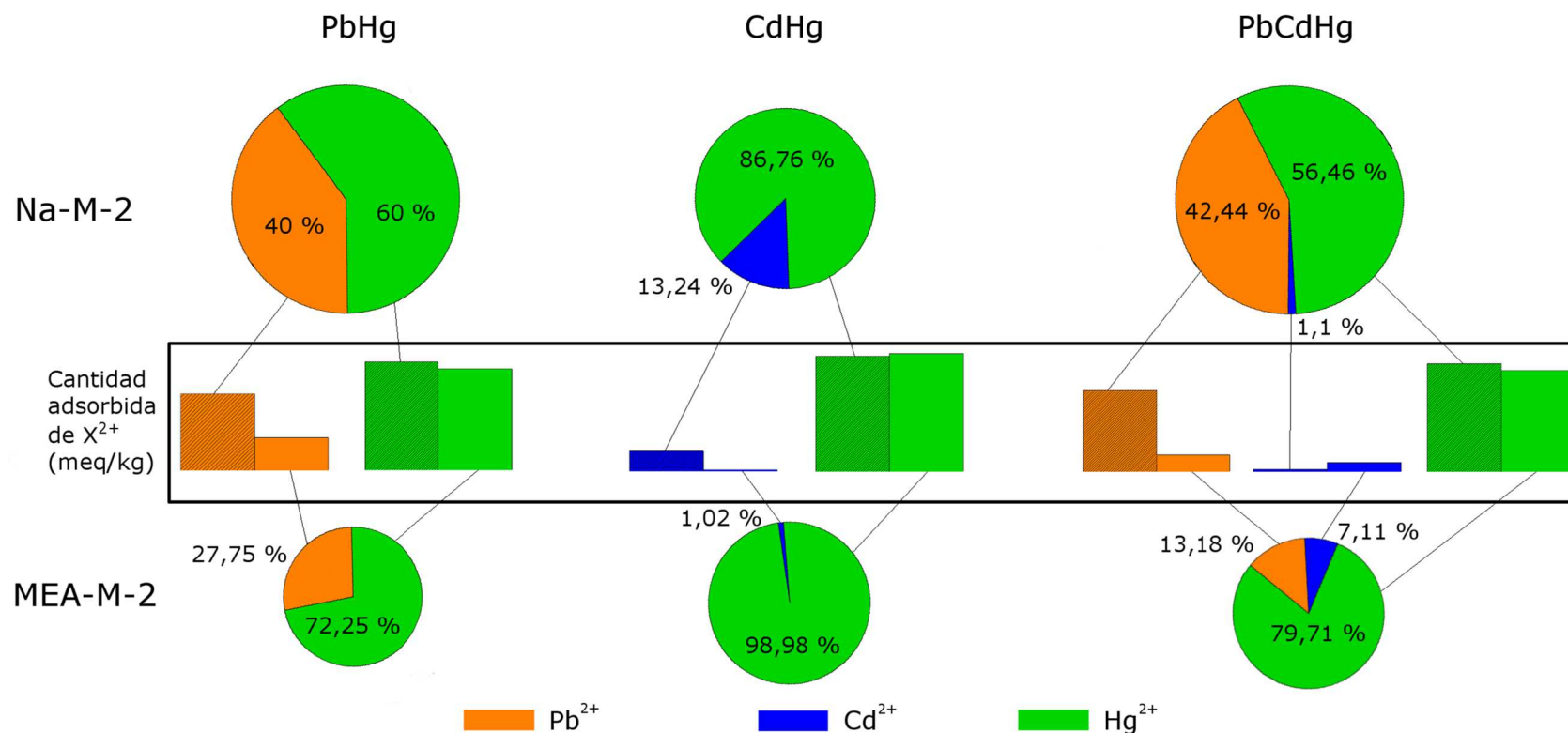


Figura 6.2.3.16. Los gráficos circulares representan la cantidad total de metal pesado adsorbido y los porcentajes de participación de cada catión en la adsorción total de metal pesado en Na-M-2 y MEA-M-2. Los diagramas de barras representan la cantidad adsorbida de cada catión de metal pesado.

La adsorción de Hg^{2+} decrece al funcionalizar la mica excepto en el caso de $\text{Cd}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ donde las cantidades son similares. A pesar de ello, el porcentaje del total adsorbido es mayor, resaltando la alta afinidad del Hg^{2+} por los grupos tioles.

El tipo de catión interlaminar no afecta a la selectividad de adsorción, ya que en todos los casos se adsorbe una mayor cantidad de Hg^{2+} que de Pb^{2+} , y más cantidad de éste que de Cd^{2+} . La razón de este comportamiento es que la adsorción está favorecida por la formación de hidroxicomplejos³³, siendo el Hg^{2+} el catión con una constante de hidrólisis mayor.²

Los diagramas de DRX muestran la presencia de precipitados que contienen metales pesados, lo que indican que, en ambas micas, además de la adsorción por intercambio catiónico se produce por la formación de precipitados. Las curvas de DTG de las micas funcionalizadas presentan una señal entre 180 °C y 200 °C debido a la pérdida de Hg^{2+} adsorbido en el MEA. Esto indica que en las micas funcionalizadas se produce adsorción de Hg^{2+} en sitios específicos.

Conclusiones

La adsorción conjunta de metales pesados tiene un carácter competitivo por los sitios activos en ambas micas, que produce una disminución en la cantidad total adsorbida de metal pesado con respecto a la adsorción de un solo componente.

El orden de la selectividad de adsorción no se ve afectado por la presencia de otros cationes de metal pesado ni por la funcionalización con MEA, aunque la presencia de grupos tioles aumenta la proporción de Hg^{2+} adsorbido.

No hay destrucción de la estructura laminar de los adsorbentes a largo alcance. Sin embargo, a corto alcance se observa que las adsorciones en las que no está implicado Pb^{2+} provocan una difusión de los cationes dentro de la red. En casos extremos esta difusión ha provocado la formación de láminas con distinta composición química.

6.2.4. Isotermas de adsorción de metales pesados

En este apartado se estudia la termodinámica de la adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} en Na-M-2 y de la adsorción de Hg^{2+} en MEA-M-2, ya que son los adsorbentes que mejores propiedades mostraron en el capítulo 6.2.2 para cada metal pesado.

La adsorción de una especie química en disolución (adsorbato) por una fase sólida (adsorbente) ocurre debido a la interacción entre la superficie del sólido y el adsorbato. La cantidad adsorbida depende de la composición del sólido, la especie química y de la concentración en la disolución. La representación gráfica de la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa (C_{ads}) frente a la cantidad de adsorbato remanente en la disolución (C_{eq}) cuando la adsorción se realiza a temperatura constante recibe el nombre de isotermas de adsorción. La forma de estas isotermas de adsorción proporciona información cualitativa sobre el propio proceso de adsorción.

La clasificación más aceptada de las isotermas de adsorción en fase líquida es la propuesta por Giles y col.⁵⁴ Según esta clasificación las isotermas pueden ser de cuatro tipos según la forma del tramo inicial de la curva, estos grupos a su vez se dividen en varios subgrupos dependiendo del tramo final (Figura 6.2.4.1). Los tipos de isotermas son:

Isoterma tipo S: el tramo inicial es convexo con respecto al eje de las abscisas, es decir, al aumentar la cantidad de moléculas adsorbida se favorece la adsorción. Esto es debido a que existen fuerzas atractivas entre las moléculas adsorbidas y en disolución que producen una “adsorción cooperativa”.

Isoterma tipo L: son las más usuales. Son cóncavas con respecto al eje de las abscisas, por lo que al aumentar la concentración en la fase líquida, la adsorción se desfavorece. Esto sugiere una saturación progresiva del adsorbente y que no existe una competencia fuerte por parte del disolvente.

Isoterma tipo H: son un caso especial de las isotermas tipo L, el adsorbato tiene tanta afinidad hacia el adsorbente que a concentraciones bajas se encuentra totalmente adsorbido. Este tipo de isotermas se caracteriza por una parte inicial

vertical. Se puede deber a la formación de enlaces covalente entre el adsorbato y la superficie del sólido.

Isotermas tipo C: presentan una forma lineal ascendente hasta alcanzar un tramo horizontal cuando se alcanza la capacidad máxima de adsorción. Este tipo de isotermas indica que la disponibilidad de sitios activos permanece constante en todas las concentraciones hasta llegar a la saturación.

La clasificación en subgrupos según el tramo final de la curva hace referencia al mecanismo de adsorción (Figura 6.2.4.1). El subgrupo 1 representa sistemas en los que la monocapa no se ha completado, posiblemente debido a dificultades experimentales. El subgrupo 2 se caracteriza por la formación de una meseta, o el comienzo del tramo lineal que representa una "saturación de primer grado" de la superficie, es decir, todos los sitios de adsorción del sólido se saturan. A este grado de cobertura se le denomina monocapa completa, pero esto no implica que necesariamente sea una capa compacta de moléculas individuales o iones. El aumento de la curva tras la meseta (subgrupo 3), representa la formación de una segunda capa. El llenado de la segunda capa se puede tratar como la primera, con la diferencia de que el adsorbato se deposita sobre la monocapa formada por sus propias moléculas, mientras que en la primera capa el adsorbato se adsorbe sobre la superficie del adsorbente. La segunda capa de adsorción se completa en el subgrupo 4.

Para asignar la clase y subgrupo de la clasificación de Giles y col.,⁵⁴ además de la representación de la cantidad adsorbida (C_{ads}) frente a la cantidad de adsorbato en equilibrio (C_{eq}), Hinz⁵⁵ sugiere emplear la representación de K_d frente a la C_{ads} y $\log K_d$ frente al $\log C_{ads}$ (Figura 6.2.4.1), ya que la K_d es una medida de la afinidad de adsorción. De hecho, dado que C_{ads} depende de C_{eq} , la representación de K_d frente a C_{ads} amplifica las variaciones. Esto produce una mayor dispersión de los puntos en los gráficos de K_d vs C_{ads} , lo cual permite detectar fácilmente los valores atípicos que puedan afectar en la identificación del tipo de isoterma.

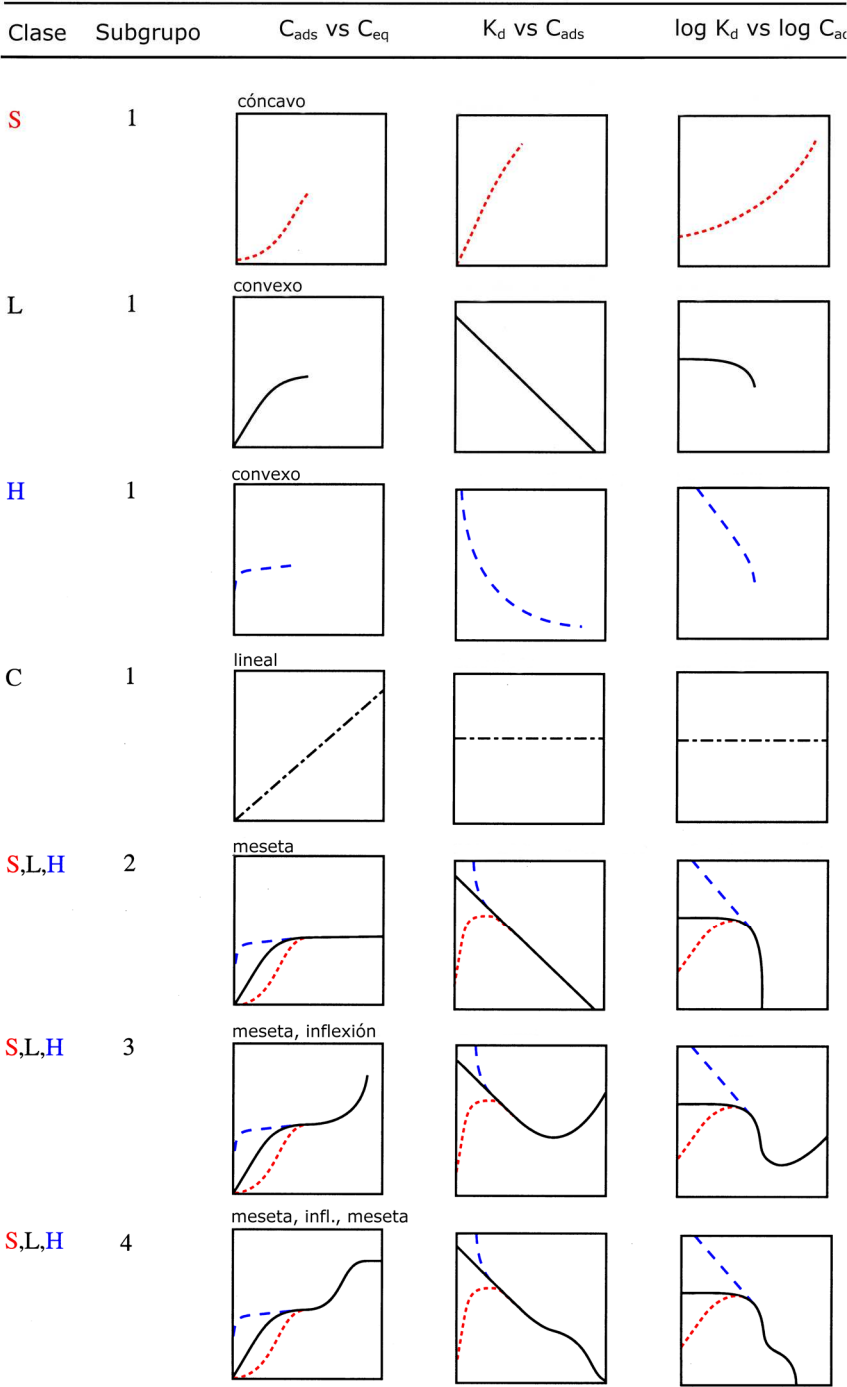


Figura 6.2.4.1. Clasificación de las isothermas de adsorción según Giles.

Para describir matemáticamente las isothermas de adsorción existen múltiples modelos matemáticos que difieren entre sí en las hipótesis iniciales y el número de parámetros. En esta Tesis Doctoral se ha empleado el modelo Langmuir-Freundlich, también conocido como isoterma de Sip, ya que este modelo puede simular tanto isothermas tipo Langmuir como Freundlich.⁵⁶⁻⁵⁷

La isoterma de Langmuir-Freundlich describe la distribución de la energía de adsorción en una superficie heterogénea según la ecuación:

$$C_{ads} = \frac{Q_m (K_a C_{eq})^n}{1 + (K_a C_{eq})^n}$$

Donde:

- C_{ads} es la concentración de cationes de metal pesado adsorbidos en el sólido (meq/kg).
- C_{eq} es la concentración de metales pesados presentes en el sobrenadante (meq/L).
- Q_m es una medida del número total de sitios de enlace por kilogramo de adsorbente (meq/kg).
- K_a es la constante de afinidad de adsorción (L/meq).
- n es el índice de heterogeneidad. Si el índice n toma el valor de 1, la ecuación se corresponde con el modelo Langmuir, en el que se considera la superficie de adsorción homogénea. Sin embargo, si el valor es distinto de 1 la superficie es heterogénea, aumentando este carácter cuanto más se distancie de la unidad.⁵⁷⁻⁵⁸

Cuando C_{eq} es muy bajo, el término $[1+(K_a \cdot C_{eq})^n]$ tiende a 1, por lo que el modelo presenta la misma forma que el modelo Freundlich:

$$C_s = Q_m (K_a C_{eq})^n$$

Para la realización de las isotermas se han preparado 10 disoluciones de cada catión de metal pesado con una concentración que varía entre 0,8 meq/L y 50 meq/L, el resto de condiciones están detalladas en el capítulo 5.2.3.

Resultados

A todas las disoluciones iniciales y sobrenadantes se les midió el pH y la fuerza electromotriz (E_H), estos valores se han representado en los diagramas de Pourbaix para conocer las especies estables en disolución. También se midió la concentración de metales pesados en las disoluciones iniciales y finales para

conocer la cantidad adsorbida de cada metal pesado. Por último, se analizó la estructura de todos los sólidos por DRX para comprobar si hay modificaciones en la estructura de la mica y/o presencia de nuevas fases cristalinas.

Isoterma de adsorción de Pb^{2+}

La primera isoterma que se va a analizar es la isoterma de adsorción de Pb^{2+} en la Na-M-2.

Como se puede observar en los diagramas de Pourbaix (ANEXO 6.2.6.12), en las muestras iniciales la especie más estable es Pb^{2+} . Al realizar la adsorción, el pH de los sobrenadantes es más básico cuanto mayor es la concentración inicial. En los sobrenadantes con una concentración mayor de 0,002 meq/L la especie más estable es $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

En la Figura 6.2.4.2 superior, se ha representado la concentración del catión de metal pesado adsorbido (C_{ads}) frente a la concentración de equilibrio en la fase líquida (C_{eq}). Esta gráfica muestra un tramo inicial vertical que se asemeja a una isoterma tipo H. Se observa que el tramo final de la curva forma un punto de inflexión (subgrupo 3). Sin embargo, si observamos la curva de K_d vs C_{ads} (Figura 6.2.4.2 centro), ésta presenta una subida en los puntos iniciales, y después un descenso pronunciado, siendo esta forma característica de la isoterma tipo S2. En cuanto a la curva de $\log K_d$ vs $\log C_{\text{ads}}$ (Figura 6.2.4.2 inferior), también indica que la isoterma es de tipo S2, ya que tiene un tramo inicial que asciende, aunque con poca pendiente, para luego presentar una caída brusca. Por tanto, la isoterma de adsorción de Pb^{2+} es tipo S2, el tramo inicial vertical de la curva C_{ads} vs C_{eq} se debe a las diferencias entre los valores de C_{eq} , que son mínimas y en el punto de mayor concentración de la isoterma puede producirse precipitados que provoca que la C_{ads} aumente aparentando un punto de inflexión.

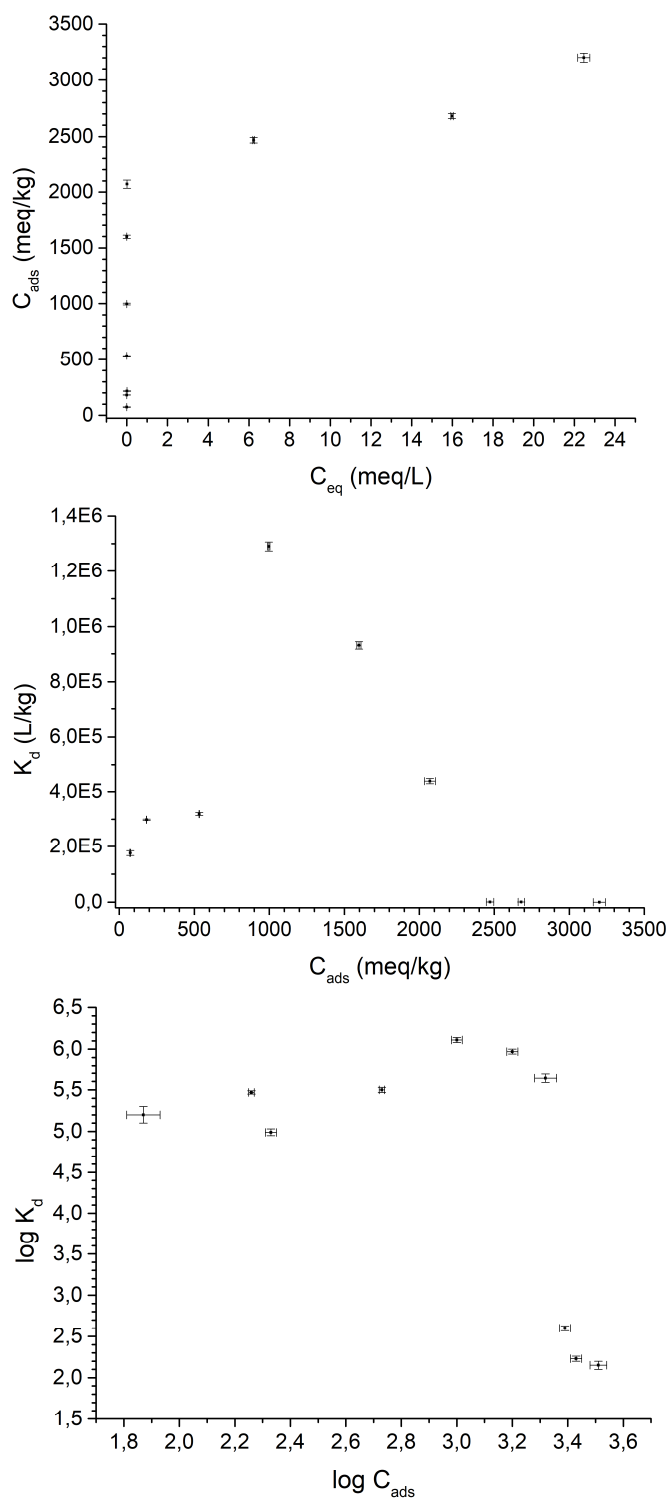


Figura 6.2.4.2. Gráfica de la isoterma de adsorción de Pb^{2+} en Na-M-2 (superior), constante de reparto (K_d) frente a la concentración adsorbida (C_{ads}) (centro) y logaritmo de la constante de reparto ($\log(K_d)$) frente al logaritmo de la concentración adsorbida ($\log(C_{ads})$) (inferior).

La isoterma tipo S indica que se produce una adsorción cooperativa a concentraciones bajas. Esta cooperación hace que al aumentar la cantidad de Pb^{2+} adsorbido sea más fácil que se adsorba más Pb^{2+} . La formación de una meseta a altas concentraciones (subgrupo 2) indica que todos los sitios de adsorción se saturan.

La isoterma de adsorción se ajustó usando el modelo Langmuir-Freundlich cuyos parámetros y coeficiente de determinación (R^2) se muestran en la Figura 6.2.4.3. La capacidad máxima de adsorción (Q_m) de Pb^{2+} en la mica sódica, Na-M-2, es un orden de magnitud superior a los valores encontrados en la bibliografía para otras arcillas naturales, incluso para arcillas modificadas (Tabla 6.2.4.1),^{35, 59-63} debido principalmente a la mayor CEC de Na-M-2 con respecto a las naturales. El índice n muestra una baja heterogeneidad en la superficie de la mica para la adsorción de este metal.

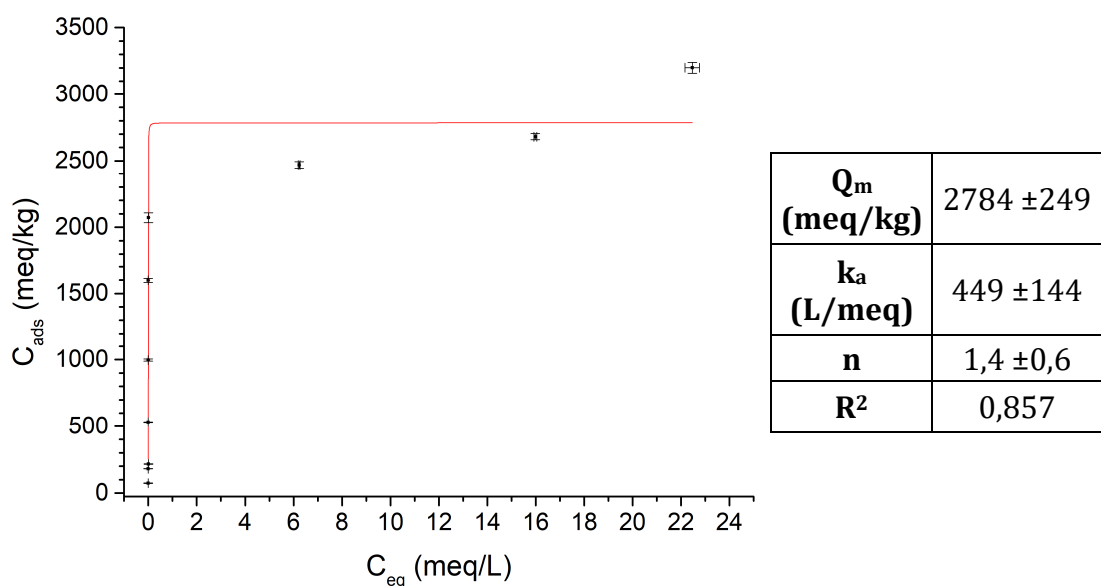


Figura 6.2.4.3. Ajuste con el modelo Langmuir-Freundlich y valores de los parámetros Langmuir-Freundlich de la isoterma de adsorción de Pb^{2+} en Na-M-2.

Al igual que sucedía en el estudio de la adsorción de uno, dos y tres componentes, la presencia de Pb^{2+} en la mica no produce variación en la reflexión 001 (ANEXO 6.2.6.13). Se observan reflexiones de PbO y PbF_2 cuando la concentración es superior a 5 meq/L, estas reflexiones son más intensas en la muestra de mayor concentración (Pb-50), lo que explica el alto valor del último punto de la isoterma.

Tabla 6.2.4.1. Tabla resumen de valores de capacidad máxima de adsorción (Q_m) de Pb^{2+} para diferentes adsorbentes.

Adsorbente	Q_m (meq/kg)	Bibliografía
Na-M-2	2784,2	Este trabajo
Esmectita	397,2	Env. Prog. Sust. Eng. (2013), 32, 229-238
Esmectita activada con ácido	581,3	
Esmectita pilarizada con aluminio	730,2	
Bealita	804,3	Environ Earth Sci. (2010), 61, 231-240
Caolinita	306,5	J. Hazard. Mater. (2007), 149, 283-291
Esmectita	241,3	J. Hazard. Mater. (2008), 156, 545-551
Illita	245,6	J. Hazard. Mater. (2010), 178, 753-757
Montmorillonita	299,8	Colloids Surf., A (2006), 277, 191-200

Isoterma de adsorción de Cd^{2+}

En las disoluciones de cadmio, los diagramas de Pourbaix (ANEXO 6.2.6.12) indican que la especie más estable en las disoluciones iniciales es el catión Cd^{2+} . Se observa que al aumentar la concentración de Cd el pH del sobrenadante es más básico haciendo que a concentraciones superiores a 0,01 meq/L la especie más estable sea $Cd(OH)_2$. Sin embargo, cuando la concentración es inferior a 0,01 meq/L, la especie más estable sigue siendo Cd^{2+} .

La curva de C_{ads} frente a C_{eq} de la adsorción de Cd^{2+} (Figura 6.2.4.4 superior) se caracteriza por un tramo inicial vertical seguido de un punto de inflexión, por lo que la isoterma se enmarcaría en el tipo H3. Tanto la gráfica de K_d vs C_{ads} como la curva de $\log K_d$ vs $\log C_{ads}$ (Figura 6.2.4.4 centro e inferior) presentan un tramo inicial ascendente seguido de un tramo final descendente. Este perfil es característico de la isoterma tipo S2. Al igual que sucedía en la isoterma de adsorción de Pb^{2+} , los valores de C_{eq} a baja concentración son muy similares entre sí. Además, los parámetros electroquímicos indican la posibilidad de que se formen precipitados. Por ello la isoterma de adsorción de Cd^{2+} es de tipo S2 en lugar de H3.

Este tipo de isoterma indica que se produce una cooperación entre los Cd^{2+} adsorbidos en la mica y los presentes en disolución en equilibrio con el sólido. La formación de la meseta significa que todos los sitios de adsorción de la mica se han saturado.

Todos los diagramas de DRX de Na-M-2 después de adsorber Cd^{2+} muestran una reflexión a ca. 1,21 nm compatible con la presencia de cationes interlaminares rodeados de una monocapa de agua (ANEXO 6.2.6.13). Cuando la concentración inicial es superior a 5 meq/L, los diagramas de DRX presentan una segunda reflexión a ca. 1,45 nm debido a Cd^{2+} y/o a cationes estructurales lixiviados en el espacio interlaminar rodeados por una bicapa de agua. Esta segunda reflexión también se observó tanto en el estudio del intercambio catiónico con Cd^{2+} como en el estudio de adsorción de uno y dos componentes (capítulos 6.2.1-3).

Los diagramas de DRX también revelan la presencia de fases cristalinas de cadmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Cd}(\text{OH})\text{F}$) y de un silicato de magnesio en la muestra de mayor concentración inicial. Estas fases cristalinas que

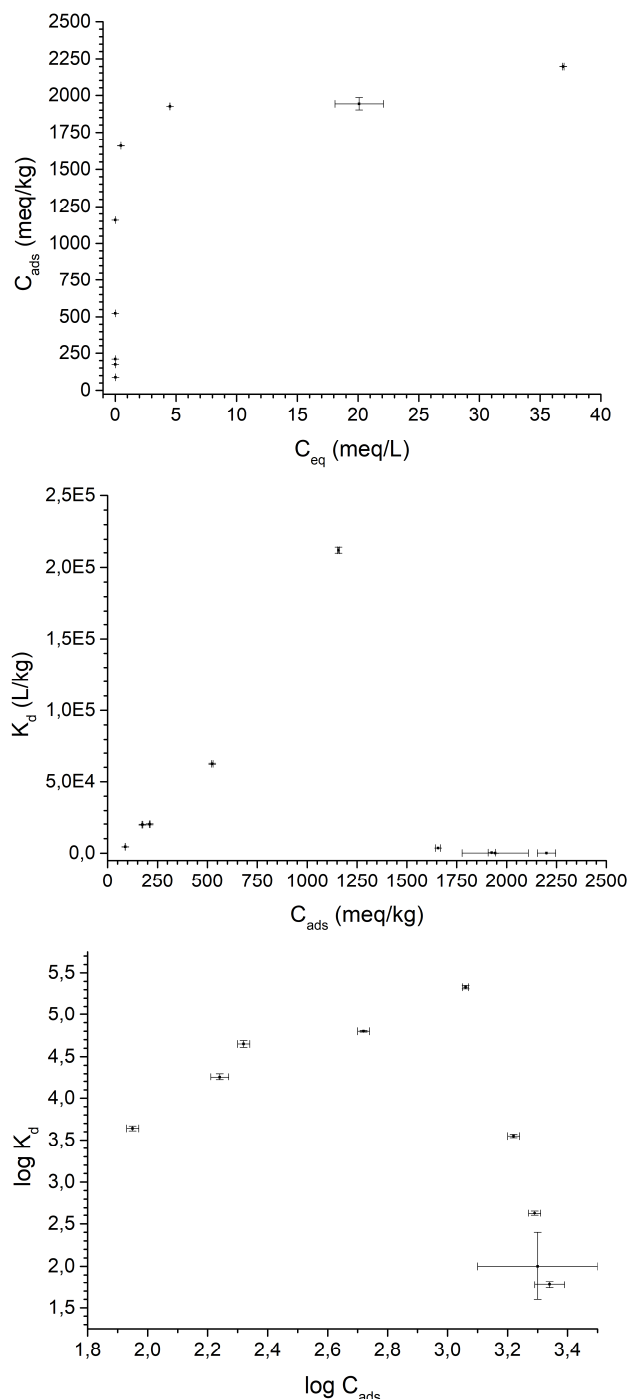


Figura 6.2.4.4. Gráfica de la isoterma de adsorción de Cd^{2+} (superior) en Na-M-2, constante de reparto (K_d) frente a la concentración adsorbida (C_{ads}) (centro) y logaritmo de la constante de reparto ($\log(K_d)$) frente al logaritmo de la concentración adsorbida ($\log(C_{\text{ads}})$) (inferior).

contienen cadmio justifican que el tramo final de la isoterma se trate de una meseta (subgrupo 2) y no de un punto de inflexión (subgrupo 3).

Los parámetros obtenidos del ajuste por el modelo Langmuir-Freundlich (Figura 6.2.4.5) reflejan que las micas tienen una capacidad máxima de adsorción de Cd^{2+} de 2222 meq/kg. Esta capacidad de adsorción es mucho mayor que la encontrada en la bibliografía para arcillas naturales (Tabla 6.2.4.2),^{35, 59-63} debido a que las micas sintéticas tienen una CEC mayor que las arcillas naturales. El índice n es menor que 1 indicando que la superficie de adsorción de la mica sódica es energéticamente heterogénea para la adsorción de Cd^{2+} .

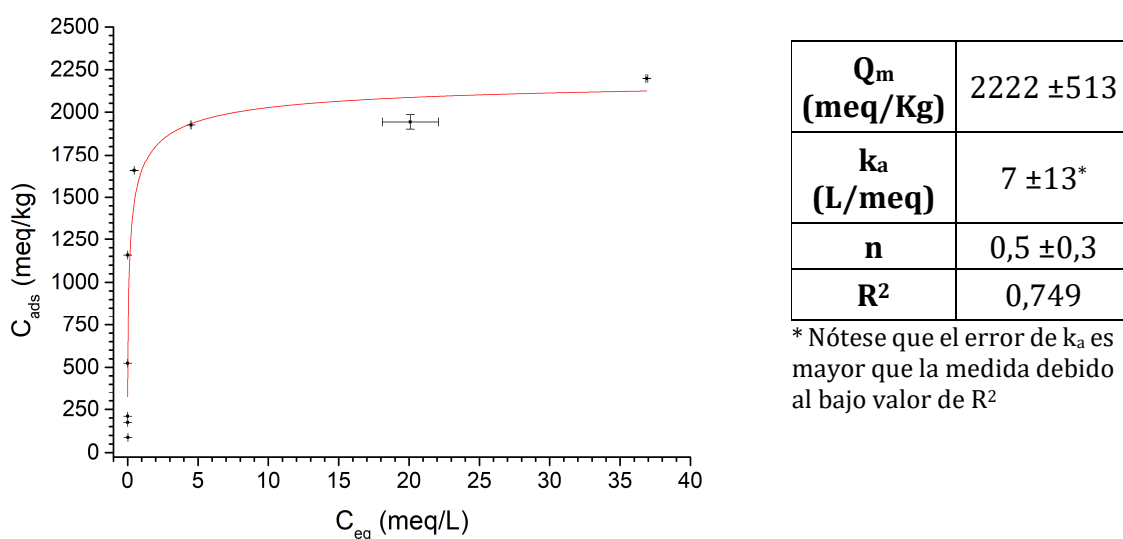


Figura 6.2.4.5. Ajuste con el modelo Langmuir-Freundlich y valores de los parámetros Langmuir-Freundlich de la isoterma de adsorción de Cd^{2+} en Na-M-2.

Tabla 6.2.4.2. Tabla resumen de valores de capacidad máxima de adsorción (Q_m) de Cd^{2+} para diferentes adsorbentes.

Adsorbente	Q_m (meq/kg)	Bibliografía
Na-M-2	2221,7	Este trabajo
Esmectita	97,2	Env. Prog. Sust. Eng. (2013), 32, 229-238
Esmectita activada con ácido	157,1	
Esmectita pilarizada con aluminio	234,0	
Bealita	747,5	Environ Earth Sci. (2010), 61, 231-240
Caolinita	54,1	J. Hazard. Mater. (2007), 149, 283-291
Esmectita	164,9	J. Hazard. Mater (2008), 156, 545-551
Illita	120,6	J. Hazard. Mater. (2010), 178, 753-757
Montmorillonita	545,7	Colloids Surf., A (2006), 277, 191-200

Isoterma de adsorción de Hg^{2+} en Na-M-2

El diagrama de Pourbaix del mercurio (ANEXO 6.2.6.12) indica que la especie más estable en las disoluciones de partida es el catión Hg^{2+} , aunque los valores de pH y E_H se encuentran muy cerca del límite con la especie Hg_2^{2+} . Tras la adsorción en la mica sódica, el pH de las disoluciones finales es más básico, siendo HgO la especie más estable en los sobrenadantes.

La isoterma de adsorción de Hg^{2+} por Na-M-2 tiene un tramo inicial convexo finalizando en una meseta, este tipo de isoterma pertenece al grupo S2 (Figura 6.2.4.6 superior). Las curvas de K_d vs C_{ads} y $\log K_d$ vs $\log C_{\text{ads}}$ (Figura 6.2.4.6 centro e inferior) presentan un tramo inicial ascendente con un máximo corroborando que la isoterma de adsorción es de tipo S2.

La isoterma de tipo S2, al igual que en las isotermas de Pb^{2+} y Cd^{2+} , implica una adsorción cooperativa entre los Hg^{2+} adsorbidos y los que quedan

remanentes en la disolución. El tramo final forma una meseta indicando que se completa la adsorción de una monocapa.

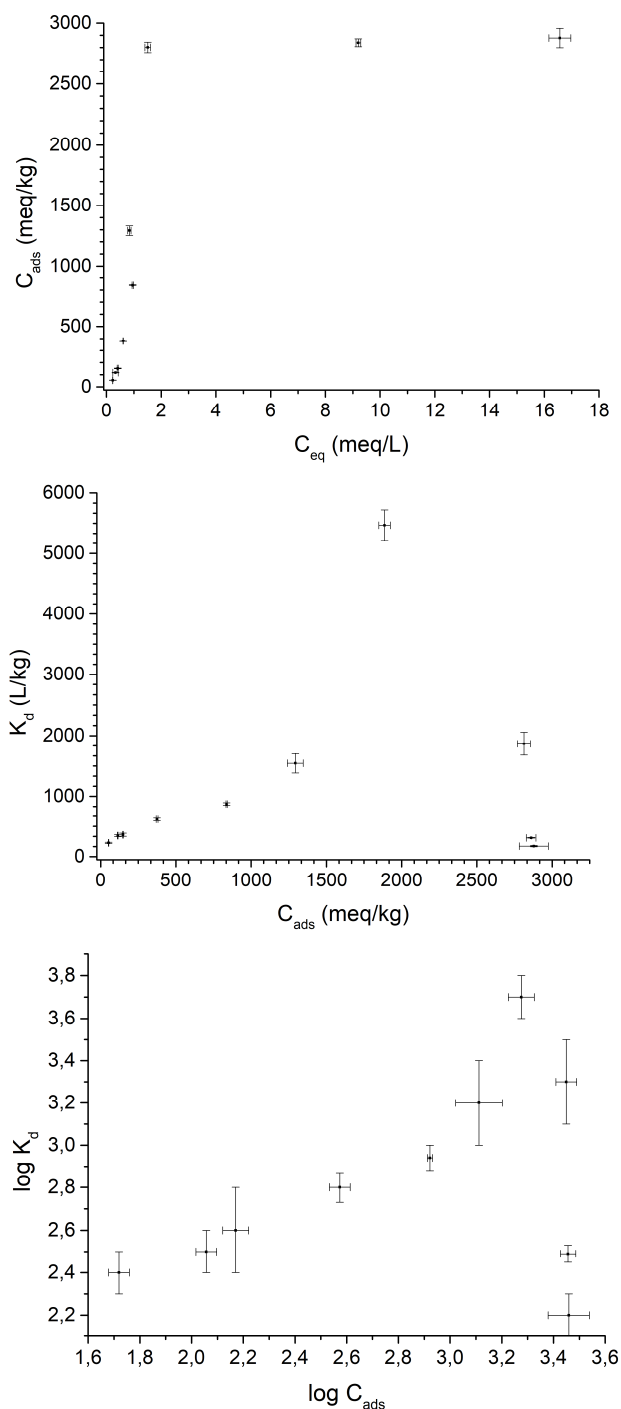


Figura 6.2.4.6. Gráfica de la isoterma de adsorción de Hg^{2+} en Na-M-2 (superior), constante de reparto (K_d) frente a la concentración adsorbida (C_{ads}) (centro) y logaritmo de la constante de reparto ($\log(K_d)$) frente al logaritmo de la concentración adsorbida ($\log(C_{\text{ads}})$) (inferior).

Los valores de los diferentes parámetros y del coeficiente de determinación (R^2) del ajuste por el modelo de Langmuir-Freundlich se muestran en la Figura 6.2.4.7.

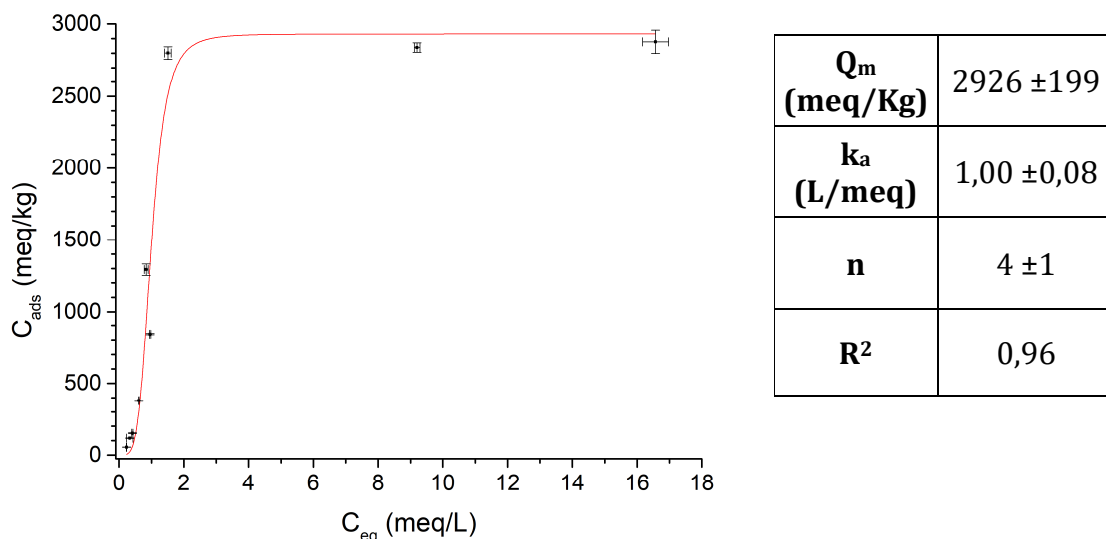


Figura 6.2.4.7. Ajuste con el modelo Langmuir-Freundlich y valores de los parámetros Langmuir-Freundlich de la isoterma de adsorción de Hg^{2+} en Na-M-2.

La capacidad de adsorción máxima (Q_m) de Na-M-2 es significativamente mayor que la mostrada por arcillas naturales en la bibliografía (Tabla 6.2.4.3) ^{40, 44, 64}. El índice n es mucho mayor que 1, típico de la isoterma tipo S,⁵⁸ indicando que la superficie de la mica sódica es altamente heterogénea para la adsorción de Hg^{2+} .

Tabla 6.2.4.3. Tabla resumen de valores de capacidad máxima de adsorción (Q_m) de Hg^{2+} en diferentes adsorbentes.

Adsorbente	Q _m (meq/kg)			Bibliografía
	Inicial	Funcionalizada		
		MEA	MPTMS	
Na-M-2	2925,8	1671,3	--	Este trabajo
Na-Vermiculita	37,3	171,8	43,5	App. Clay Sci. (2016), 124-125, 227-235
Vermiculita	1,0	1,8	2,9	J. Col. Int. Sci. (2015), 445, 348-356
Sepiolita	340,0	--	1180,0	Environ. Sci. Technol. (2000), 34, 4593-4599
Montmorillonita	500,0	1320,0	--	

MPTMS: (3-mercaptopropil)trimetoxilano

MEA: mercaptoetilamonio

Después de la adsorción de Hg^{2+} , los sólidos se analizaron por DRX para estudiar los cambios producidos en la estructura y la presencia de fases cristalinas nuevas (ANEXO 6.2.6.13). Los diagramas de DRX de las micas sódicas después de

cada adsorción de Hg^{2+} muestran dos reflexiones *001*: una compatible con la presencia de cationes interlaminares rodeados por una monocapa de agua (ca. 1,21 nm) y una segunda reflexión a 1,43 nm debido a los Hg^{2+} y/o cationes lixiviados de la mica presentes en la interlámina rodeados por una bicapa de agua. Esta nueva reflexión también se observó en la mica sódica después de adsorber Hg^{2+} en los capítulos 6.2.2 y 6.2.3.

Al aumentar la concentración de la disolución de Hg^{2+} por encima de 15 meq/L, se observan precipitados de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

Isoterma de adsorción de Hg^{2+} en MEA-M-2

El Hg^{2+} es la especie más estable en las disoluciones iniciales. Las disoluciones después de la adsorción tienen un pH más básico y una E_H menor que en las disoluciones iniciales. Este cambio en los parámetros electroquímicos hace que la especie más estable en las disoluciones con concentración inferior a 0,9 meq/L sea Hg_2^{2+} , mientras que en las disoluciones cuya concentración es superior a 0,9 meq/L la especie más estable es el mercurio metálico.

La gráfica de C_{ads} vs C_{eq} de la adsorción de Hg^{2+} en la mica funcionalizada con MEA presenta un tramo inicial cóncavo, llegando a formar una meseta en el tramo final de la curva (Figura 6.2.4.8 superior). Según la clasificación de Giles y col.⁵⁴, la isoterma de adsorción es de tipo L2. En la curva de K_d vs C_{ads} (Figura 6.2.4.8 centro) se observa una línea recta con pendiente negativa y la gráfica de $\log K_d$ vs $\log C_{\text{ads}}$ (Figura 6.2.4.8 inferior) presenta un tramo inicial horizontal y un tramo final descendente. Ambas curvas confirman que la isoterma de adsorción de Hg^{2+} en MEA-M-2 es de tipo L2.

La isoterma tipo L indica que los sitios de adsorción se saturan progresivamente. Esto quiere decir que a medida que se adsorbe Hg^{2+} hay menos posibilidades de que un catión de metal pesado encuentre un sitio adecuado para ser adsorbido. Al igual que en la mica sódica, se completa la primera monocapa de adsorción.

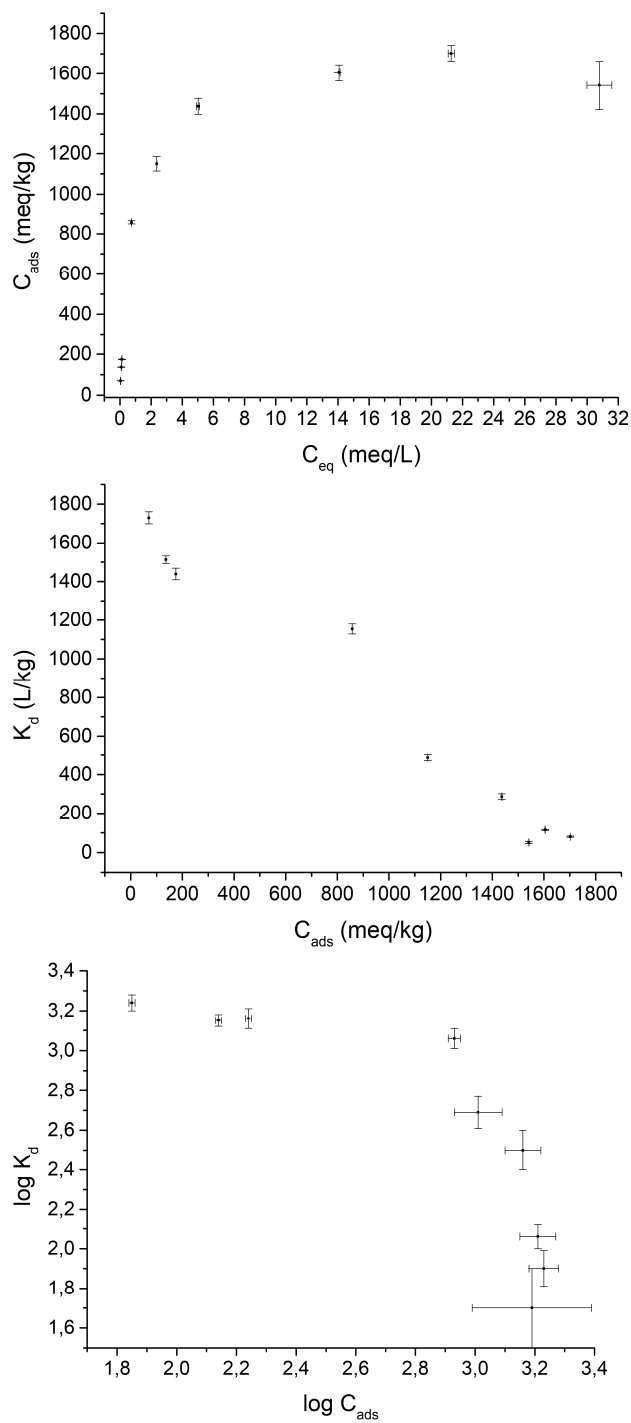


Figura 6.2.4.8. Gráfica de la isoterma de adsorción de Hg^{2+} en MEA-M-2 (superior), constante de reparto (K_d) frente a la concentración adsorbida (C_{ads}) (centro) y logaritmo de la constante de reparto ($\log(K_d)$) frente al logaritmo de la concentración adsorbida ($\log(C_{ads})$) (inferior).

En la Figura 6.2.4.9 se recogen los valores de los diferentes parámetros y del coeficiente de determinación (R^2) obtenidos del ajuste por el modelo de Langmuir-Freundlich. Se observa que la capacidad de adsorción máxima (Q_m) de la mica funcionalizada es mayor que la mostrada por arcillas naturales funcionalizadas con grupos tioles, aunque menor que el valor obtenido para la isoterma de adsorción en Na-M-2 (Tabla 6.2.4.3). El valor del índice n indica que la superficie de MEA-M-2 es homogénea para la adsorción de Hg^{2+} .

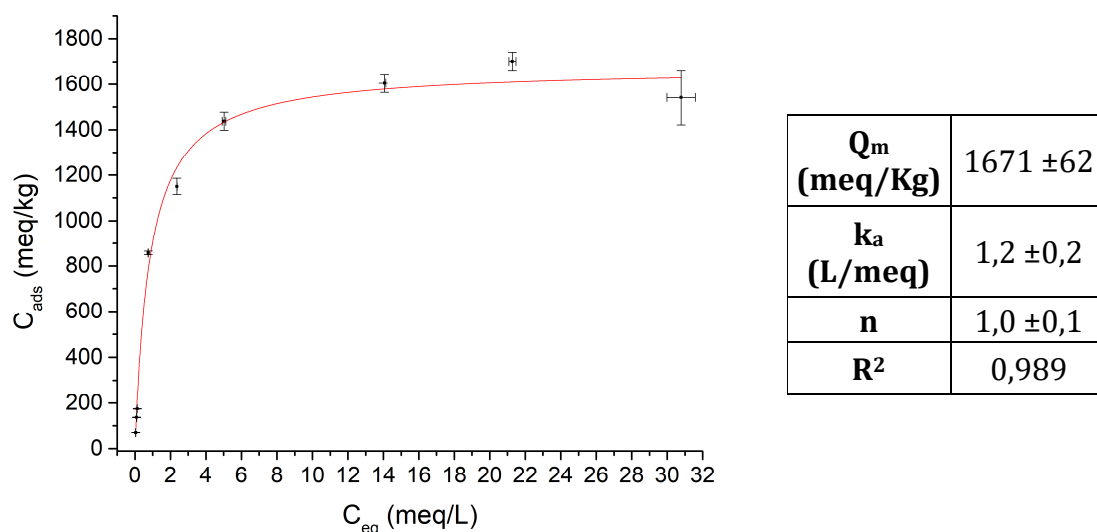


Figura 6.2.4.9. Ajuste con el modelo Langmuir-Freundlich y valores de los parámetros Langmuir-Freundlich de la isoterma de adsorción de Hg^{2+} en MEA-M-2.

Como se observó en el capítulo 6.1.2, MEA-M-2 tiene diferentes espaciados basales debido a diferentes configuraciones del catión orgánico: bicapa paralela (ca. 1,65 nm) y monocapa no paralela (1,57 nm y 1,46 nm). Después de la adsorción con menor concentración inicial (0,8 meq/L), la relación de intensidades entre la reflexión a ca. 1,65 nm y a ca. 1,57 nm se invierten (ANEXO 6.2.6.13). A partir de este punto, al aumentar la concentración de mercurio en la disolución inicial, disminuye la intensidad de la reflexión correspondiente a los cationes orgánicos en posición monocapa no paralela (ca. 1,57 nm). Todos los diagramas de DRX de MEA-M-2 después de las adsorciones carecen de la reflexión a ca. 1,46 nm. Estos cambios en el espaciado basal se deben a que, como se mostró en el capítulo 6.2.2, en la adsorción de Hg^{2+} se produce la pérdida de parte de los cationes orgánicos.

Discusión

Efecto del tipo de catión de metal pesado

Para analizar el efecto de la naturaleza del catión metálico en la adsorción, compararemos los resultados obtenidos del análisis y ajuste de las isothermas de adsorción de cada catión metálico, Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} , en la muestra sódica, Na-M-2.

Indistintamente del tipo de catión de metal pesado, la isoterma de adsorción pertenece al grupo S2. Esto quiere decir que existe una cooperación entre los cationes de metal pesado adsorbidos y los cationes de metal pesado en disolución. Además, en todos los casos se llegó a formar una meseta en el tramo final de la isoterma que indica la saturación de todos los sitios de adsorción de la mica sódica.

En la Tabla 6.2.4.4 se hace un resumen de los parámetros Langmuir-Freundlich de las isothermas de adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+}

Tabla 6.2.4.4. Valores de los parámetros Langmuir-Freundlich de la isoterma de adsorción por Na-M-2.

Metal	$Q_m(\text{meq/Kg})$	$k_a (\text{L/meq})$	n
Pb^{2+}	2784 \pm 249	449 \pm 144	1,4 \pm 0,6
Cd^{2+}	2222 \pm 513	7 \pm 13	0,5 \pm 0,3
Hg^{2+}	2926 \pm 199	1,00 \pm 0,08	4 \pm 1

en Na-M-2. La concentración máxima de adsorción sigue la secuencia $\text{Hg}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Como se observó en los capítulos de adsorción de uno, dos y tres componentes, la capacidad de la adsorción dependía de la constante de hidrólisis de cada catión, ya que la adsorción de hidroxicomplejos está termodinámicamente favorecida.³³ Esto explica que el Hg^{2+} al tener la constante de hidrólisis mayor, sea el metal pesado que presenta una concentración máxima de adsorción mayor (Hg^{2+} ($\text{pK}_H=3,4$), Pb^{2+} ($\text{pK}_H=7,7$) y Cd^{2+} ($\text{pK}_H=10,1$))².

La adsorción de Cd^{2+} y Hg^{2+} en la mica sódica tienen un valor de K_a del mismo orden de magnitud, en cambio, la adsorción de Pb^{2+} presenta un valor de K_a mucho mayor, indicando una mayor afinidad de adsorción que los otros dos cationes. La razón es que el Pb^{2+} posee una entalpia de hidratación menos negativa que Cd^{2+} y Hg^{2+} ($\text{Pb}^{2+}=-1481 \text{ kJ/mol}$, $\text{Cd}^{2+}=-1807 \text{ kJ/mol}$ y $\text{Hg}^{2+}=-1824 \text{ kJ/mol}$)³⁴, lo que indica una menor tendencia a rodearse de moléculas de agua aumentando la interacción con la superficie cargada de la mica.

El valor del índice n de todas las isothermas es distinto de 1, lo que indica que la superficie de Na-M-2 es energéticamente heterogénea, debido a que las sustituciones isomórficas de Si por Al en la capa tetraédrica hacen que la carga laminar sea localizada.²⁶

Efecto de la presencia de grupo tiol

Para estudiar el efecto que tiene la presencia de grupos tioles en el adsorbente, compararemos los resultados obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de Hg^{2+} en Na-M-2 y MEA-M-2 (Tabla 6.2.4.5).

Tabla 6.2.4.5. Valores de los parámetros Langmuir-Freundlich de la isoterma de adsorción de Hg^{2+} en Na-M-2 y MEA-M-2.

Adsorbente	$Q_m(\text{meq/Kg})$	$k_a (\text{L/meq})$	n
Na-M-2	2926 ± 199	$1,00 \pm 0,08$	4 ± 1
MEA-M-2	1671 ± 62	$1,2 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,1$

La funcionalización con grupos tioles produce una disminución en la capacidad máxima de adsorción de la mica. Este comportamiento es el opuesto al observado en la bibliografía (Tabla 6.2.4.3) debido posiblemente a que la alta carga de la mica dificulta el acceso del catión de metal pesado al grupo tiol del catión orgánico.

El tipo de isoterma de adsorción depende de la naturaleza del catión interlaminar del adsorbente. La isoterma de adsorción de la mica sódica es tipo S que indica una cooperación entre los cationes de metal pesado adsorbidos y los que permanecen en disolución. Mientras que en la mica funcionalizada los sitios de adsorción se saturan progresivamente al aumentar la concentración de las disoluciones de partida (isoterma tipo L).

Además, Na-M-2 presenta una superficie energéticamente heterogénea para la adsorción de Hg^{2+} ($n=4$). Sin embargo, la presencia de grupos tioles en la mica crea sitios de adsorción energéticamente homogéneos ($n=1$). Aunque la afinidad no se ve afectada por el tipo de adsorbente (k_a semejante).

Conclusiones

La termodinámica de la adsorción de cationes de metal pesado depende de las especies presentes en el espacio interlaminar. La mica sódica presenta una superficie heterogénea para la adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} donde se produce una adsorción cooperativa entre los cationes de metal pesado. Sin embargo, la presencia de grupos tioles en la mica proporciona una superficie energéticamente homogénea para el Hg^{2+} que se satura progresivamente. Se observa que en Na-M-2 donde la adsorción se produce principalmente por intercambio catiónico, la isoterma es de tipo S mientras que en la mica funcionalizada donde también se produce la adsorción en sitios específicos (grupos tioles) la isoterma es de tipo L.

La capacidad máxima de adsorción de Na-M-2 depende de la constante de hidrólisis del metal ($\text{Hg}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$). Aunque la funcionalización de la mica con MEA disminuye la capacidad máxima de adsorción de Hg^{2+} , ambas micas han mostrado una capacidad de adsorción superior a las arcillas naturales y funcionalizadas de la literatura.

6.2.5. Bibliografía

1. Park, M.; Kim, H. J.; Kim, K. S.; Duckworth, O. W.; Komarneni, S., Hydronium-promoted equilibrium mechanism for the alkali metal cation exchange reaction in Na-4-Mica. *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (35), 18678-18683.
2. Hubbard, A. T., *Encyclopedia of surface and colloid science*. CRC Press **2002**; Vol. 1.
3. Alba, M. D.; Becerro, A. I.; Castro, M. A.; Perdigon, A. C., Hydrothermal reactivity of Lu-saturated smectites: Part I. A long-range order study. *American Mineralogist* **2001**, *86* (1-2), 115-123.
4. Alba, M. D.; Becerro, A. I.; Castro, M. A.; Perdigon, A. C., Hydrothermal reactivity of Lu-saturated smectites: Part II. A short-range order study. *American Mineralogist* **2001**, *86* (1-2), 124-131.
5. Nosrati, A.; Addai-Mensah, J.; Skinner, W., Muscovite clay mineral particle interactions in aqueous media. *Powder Technology* **2012**, *219*, 228-238.
6. Finney, J. L., The water molecule and its interactions: the interaction between theory, modelling, and experiment. *Journal of Molecular Liquids* **2001**, *90* (1-3), 303-312.
7. Kodama, T.; Komarneni, S., Na-4-mica: Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} and Zn^{2+} ion exchange. *Journal of Materials Chemistry* **1999**, *9* (2), 533-539.
8. Pavon, E.; Castro, M. A.; Naranjo, M.; Orta, M. M.; Pazos, M. C.; Alba, M. D., Hydration properties of synthetic high-charge micas saturated with different cations: An experimental approach. *American Mineralogist* **2013**, *98*, 394-400.
9. Xu, S.; Harsh, J. B., *Alkali cation selectivity and surface charge of 2:1 clay minerals*. Clays and Clay Minerals **1992**; Vol. 40 (5).
10. Pearson, R. G., Absolute electronegativity and hardness - application to inorganic-chemistry. *Inorganic Chemistry* **1988**, *27* (4), 734-740.
11. Pavon, E.; Castro, M. A.; Cota, A.; Osuna, F. J.; Pazos, M. C.; Alba, M. D., Interaction of Hydrated Cations with Mica-n ($n = 2, 3$ and 4) Surface. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 2115-2121.
12. Laperche, V.; Lambert, J. F.; Prost, R.; Fripiat, J. J., High-resolution solid-state nmr of exchangeable cations in the interlayer surface of a swelling mica ^{23}Na , ^{111}Cd , and ^{133}Ns vermiculites. *Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94* (25), 8821-8831.
13. Cattaneo, A. S.; Bracco, S.; Comotti, A.; Galimberti, M.; Sozzani, P.; Eckert, H., Structural Characterization of Pristine and Modified Fluoromica Using Multinuclear Solid-State NMR. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 12517-12529.
14. Engelhardt, G.; Michel, D., High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites. *John Wiley & Sons: New York*, **1987**.
15. Sanz, J.; Serratos, J. M., ^{29}Si and ^{27}Al high-resolution MAS-NMR spectra of phyllosilicates. *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106* (17), 4790-4793.
16. Pavón, E.; Castro, M. A.; Cota, A.; Osuna, F. J.; Pazos, M. C.; Alba, M. D., Interaction of hydrated cations with Mica-n ($n = 2, 3$ and 4) surface. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (4), 2115-2121.
17. Alba, M. D.; Castro, M. A.; Naranjo, M.; Pavon, E., Hydrothermal reactivity of Na-n-micas ($n=2, 3, 4$). *Chemistry of Materials* **2006**, *18* (12), 2867-2872.

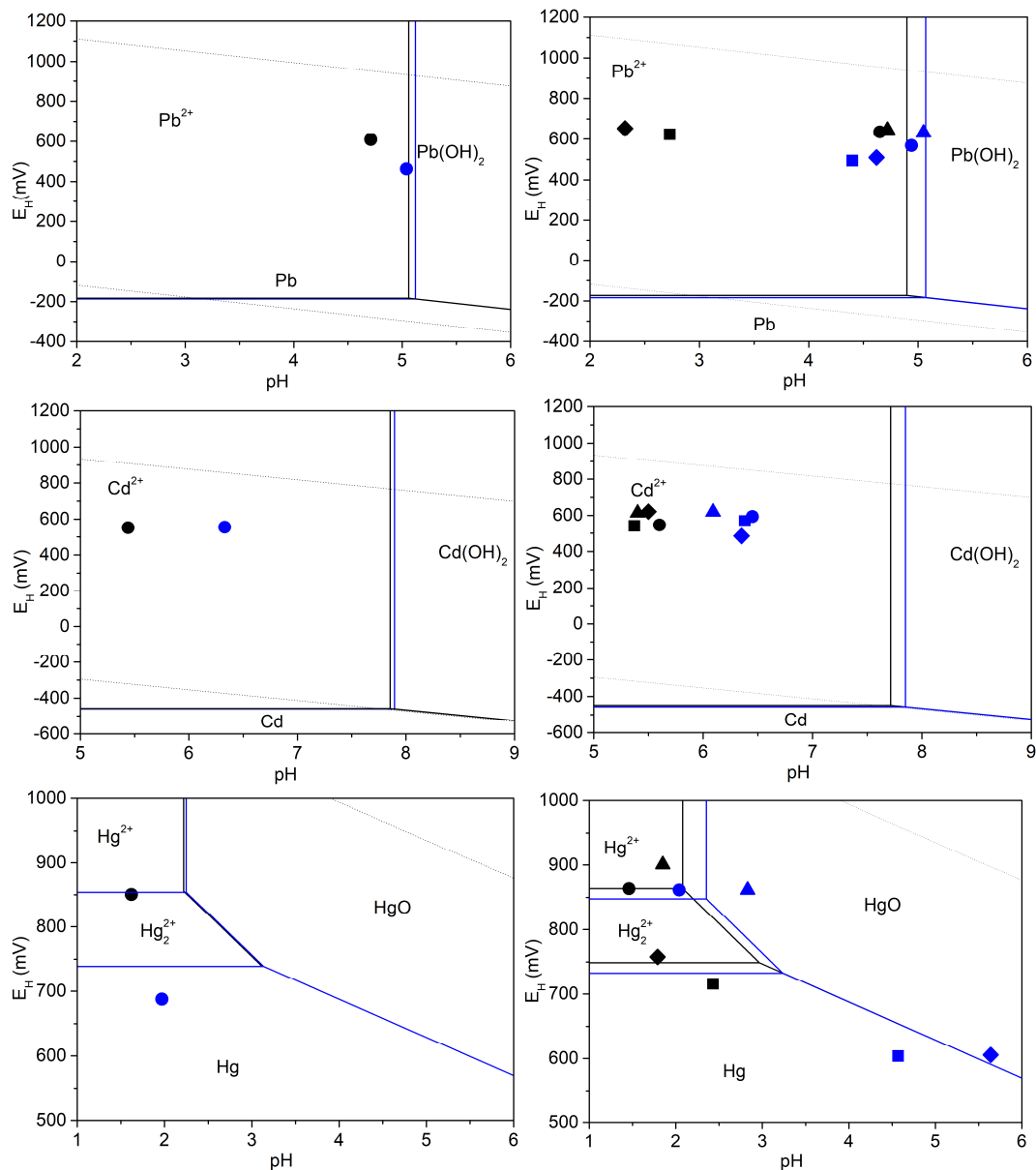
18. Pavon, E.; Osuna, F. J.; Alba, M. D.; Delevoye, L., Direct evidence of Lowenstein's rule violation in swelling high-charge micas. *Chemical Communications* **2014**, 50 (53), 6984-6986.
19. Marcus, Y., Thermodynamics of solvation of ions. 5. Gibbs free-energy of hydration at 298.15 K. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **1991**, 87 (18), 2995-2999.
20. Alvero, R.; Alba, M. D.; Castro, M. A.; Trillo, J. M., Reversible migration of lithium in montmorillonites. *Journal of Physical Chemistry* **1994**, 98 (32), 7848-7853.
21. Stebbins, J. F.; Panero, W. R.; Smyth, J. R.; Frost, D. J., Forsterite, wadsleyite, and ringwoodite (Mg_2SiO_4): ^{29}Si NMR constraints on structural disorder and effects of paramagnetic impurity ions. *American Mineralogist* **2009**, 94 (4), 626-629.
22. Sharma, V.; Sharma, K. N., Influence of accompanying anions on potassium retention and leaching in potato growing alluvial soils. *Pedosphere* **2013**, 23 (4), 464-471.
23. Ugochukwu, N.; Mohamed, I.; Ali, M.; Iqbal, J.; Fu, Q. L.; Zhu, J.; Jiang, G. J.; Hu, H. Q., Impacts of inorganic ions and temperature on lead adsorption onto variable charge soils. *Catena* **2013**, 109, 103-109.
24. El-Hefnawy, M. E.; Selim, E. M.; Assaad, F. F.; Ismail, A. I., The Effect of Chloride and Sulfate Ions on the Adsorption of Cd^{2+} on Clay and Sandy Loam Egyptian Soils. *Scientific World Journal* **2014**, 6.
25. Sato, H., Thermodynamic model on swelling of bentonite buffer and backfill materials. *Physics and Chemistry of the Earth* **2008**, 33, S538-S543.
26. Pavon, E.; Castro, M. A.; Naranjo, M.; Orta, M. M.; Pazos, M. C.; Alba, M. D., Hydration properties of synthetic high-charge micas saturated with different cations: An experimental approach. *American Mineralogist* **2013**, 98 (2-3), 394-400.
27. Fahim, R. B.; Kolta, G. A., Thermal Decomposition of Hydrated Cadmium Oxide. *The Journal of Physical Chemistry* **1970**, 74, 2502-2507.
28. Praus, P.; Motakova, M.; Ritz, M., Montmorillonite ion exchanged by mercury (II). *Acta Geodynamica Et Geomaterialia* **2012**, 9 (1), 63-70.
29. Malferrari, D.; Brigatti, M. F.; Laurora, A.; Medici, L.; Pini, S., Thermal behavior of Cu(II), Cd(II), and Hg(II)-exchanged montmorillonite complexed with cysteine. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2006**, 86 (2), 365-370.
30. Hu, G.; Liu, G.; Wu, D.; Fu, B., Geochemical behavior of hazardous volatile elements in coals with different geological origin during combustion. *Fuel* **2018**, 233, 361-376.
31. Naranjo, M.; Castro, M. A.; Cota, A.; Osuna, F. J.; Pavon, E.; Alba, M. D., Synthesis temperature effect on Na-Mica-4 crystallinity and heteroatom distribution. *Microporous and Mesoporous Materials* **2015**, 204, 282-288.
32. PerkinElmer, ChemDraw Professional. 16.0.1.4 / (77) ed.; **1998-2017**.
33. James, R. O.; Healy, T. W., Adsorption of hydrolyzable metal-ions at oxide-water interface. 3. Thermodynamic model of adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* **1972**, 40 (1), 65-81.
34. Smith, D. W., Ionic hydration enthalpies. *Journal of Chemical Education* **1977**, 54 (9), 540-542.
35. Etcı, O.; Bektas, N.; Oncel, M. S., Single and binary adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution using the clay mineral beidellite. *Environmental Earth Sciences* **2010**, 61 (2), 231-240.

36. Lee, J. J.; Choi, J.; Park, J. W., Simultaneous sorption of lead and chlorobenzene by organobentonite. *Chemosphere* **2002**, *49*, 1309-1315.
37. Oyanedel-Craver, V. A.; A., S. J., Effect of quaternary ammonium cation loading and pH on heavy metal sorption to Ca bentonite and two organobentonites. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, *137* (3), 1102-114.
38. Uddin, M. K., A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *308*, 438-462.
39. Brown, J.; Mercier, L.; Pinnavaia, T. J., Selective adsorption of Hg²⁺ by thiol-functionalized nanoporous silica. *Chemical Communications* **1999**, (1), 69-70.
40. do Nascimento, F. H.; de Souza Costa, D. M.; Masini, J. C., Evaluation of thiol-modified vermiculite for removal of Hg(II) from aqueous solutions. *Applied Clay Science* **2016**, *124*, 227-235.
41. Tran, L.; Wu, P.; Zhu, Y.; Liu, S.; Zhu, N., Comparative study of Hg(II) adsorption by thiol- and hydroxyl-containing bifunctional montmorillonite and vermiculite. *Applied Surface Science* **2015**, *356*, 91-101.
42. Tran, L.; Wu, P. X.; Zhu, Y. J.; Yang, L.; Zhu, N. W., Highly enhanced adsorption for the removal of Hg(II) from aqueous solution by Mercaptoethylamine/Mercaptopropyltrimethoxysilane functionalized vermiculites. *Journal of Colloid and Interface Science* **2015**, *445*, 348-356.
43. Guerra, D. L.; Santos, M. R. M. C.; Airolti, C., Mercury adsorption on natural and organofunctionalized smectites- thermodynamics of cation removal. *Journal of Brazilian Chemical Society* **2009**, *20* (4), 594-603.
44. Celis, R.; Hermosin, M. C.; Cornejo, J., Heavy metal adsorption by functionalized clays. *Environmental Science & Technology* **2000**, *34* (21), 4593-4599.
45. Alba, M. D.; Becerro, A. I.; Castro, M. A.; Perdigon, A. C.; Trillo, J. M., Inherent acidity of aqua metal ions in solids: An assay in layered aluminosilicates. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (17), 3996-4001.
46. Alba, M. D.; Becerro, A. I.; Castro, M. A.; Perdigon, A. C., High-resolution ¹H MAS NMR spectra of 2:1 phyllosilicates. *Chemical Communications* **1999**, *1*, 37-38.
47. Engelhardt, D.; Michel, D., *High Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites*. John Wiley & Sons **1988**.
48. Johnson, G. M.; Mead, P. J.; Dann, S. E.; Weller, M. T., Multinuclear MAS NMR studies of sodalitic framework materials. *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104* (7), 1454-1463.
49. Lippmaa, E.; Magi, M.; Samoson, A.; Engelhardt, G.; Grimmer, A. R., Structural studies of silicates by Solid-state High-Resolution ²⁹Si NMR *Journal of The American Chemical Society* **1980**, *102* (15), 4889-4893.
50. Li, L. Y., Multi-component of heavy metal contaminants adsorptivity and compatibility onto variable charge clay mineral. *Clay Science* **2003**, *12*, 73-90.
51. Etcı, O.; Bektas, N.; Öncel, M. S., Single and binary adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution using the clay mineral beidellite. *Environmental Earth Sciences* **2010**, *61*, 231-240.
52. Matlok, M.; Petrus, R.; Warchol, J. K., Equilibrium Study of Heavy Metals Adsorption on Kaolin. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2015**, *54* (27), 6975-6984.
53. Khalfa, L.; Bagane, M.; Cervera, M. L.; Najjar, S., Competitive Adsorption of Heavy Metals onto Natural and Activated Clay: Equilibrium, Kinetics and Modeling.

- World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical and Molecular Engineering* **2016**, *10*, 583-589.
54. Giles, C. H.; Macewan, T. H.; Nakhwa, S. N.; Smith, D., Studies in adsorption. 11. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society* **1960**, (OCT), 3973-3993.
 55. Hinz, C., Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma* **2001**, *99* (3-4), 225-243.
 56. Jeppu, G. P.; Clement, T. P., A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *Journal of Contaminant Hydrology* **2012**, *129-130*, 46-53.
 57. Ayawei, N.; Ebelegi, A. N.; Wankasi, D., Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry* **2017**.
 58. Repoa, E.; Malinenb, L.; Koivulab, R.; Harjulab, R.; Sillanpää, M., Capture of Co(II) from its aqueous EDTA-chelate by DTPA-modified silica gel and chitosan. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *187*, 122-132.
 59. Bhattacharyya, K. G.; Sen Gupta, S., Pb(II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: Influence of acid activation of the clays. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, *277* (1-3), 191-200.
 60. Sari, A.; Tuzen, M.; Citak, D.; Soylak, M., Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, *149* (2), 283-291.
 61. Chaari, I.; Fakhfakh, E.; Chakroun, S.; Bouzid, J.; Boujelben, N.; Feki, M.; Rocha, F.; Jamoussi, F., Lead removal from aqueous solutions by a Tunisian smectitic clay. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *156* (1-3), 545-551.
 62. Eloussaief, M.; Benzina, M., Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb(II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *178* (1-3), 753-757.
 63. Eloussaief, M.; Hamza, W.; Kallel, N.; Benzina, M., Wastewaters decontamination: Mechanisms of Pb(II), Zn(II), and Cd(II) competitive adsorption on tunisian smectite in single and multi-solute systems. *Environmental Progress & Sustainable Energy* **2013**, *32* (2), 229-238.
 64. Lytuong, T.; Wu, P.; Zhu, Y.; Yang, L.; Zhu, N., Highly enhanced adsorption for the removal of Hg(II) from aqueous solution by Mercaptoethylamine/Mercaptopropyltrimethoxysilane functionalized vermiculites. *Journal of Colloid and Interface Science* **2015**, *445*, 348-356.

6.2.6. ANEXOS

ANEXO 6.2.6.1. Diagramas de Pourbaix de las disoluciones iniciales y finales de la reacción de intercambio catiónico.



1. Diagrama de Pourbaix de las disoluciones iniciales (negro) y tras la adsorción (azul) de las muestras X-M-4-A (rombo), X-M-4-B (cuadrado), X-M-4-C (triángulo), X-M-4-D (círculo) y X-M-2-D (círculo izquierda) para X=Pb, Cd y Hg. Las líneas negras indican las fronteras entre las especies para las disoluciones iniciales, las líneas azules indican las fronteras entre las especies para las disoluciones finales más restrictivas y las líneas punteadas los rangos de estabilidad del agua.

ANEXO 6.2.6.2. Concentración en las disoluciones iniciales (C_i), sobrenadantes del intercambio (C_{int}) y sobrenadante tras el lavado (C_{lav}) de Na^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} .

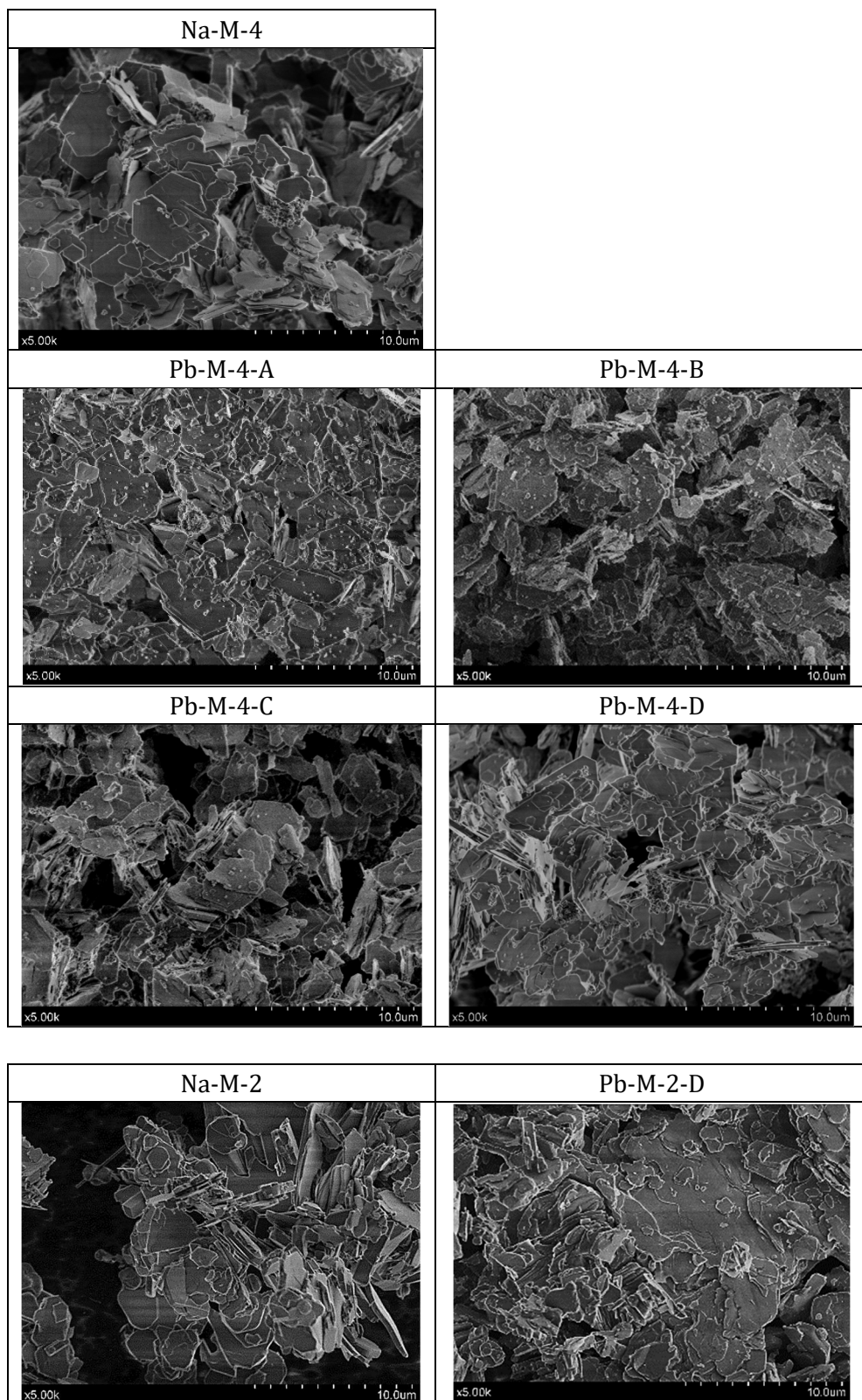
Adsorbente	Metal (X)	C_i (mg/L)		C_{int} (mg/L)		C_{lav} (mg/L)	
		Na^+	X^{2+}	Na^+	X^{2+}	Na^+	X^{2+}
X-M-4-A	Cd	0,149 ±0,001	2070 ±20	61 ±1	1617 ±27	5,7 ±0,1	10,1 ±0,2
	Pb	0,073 ±0,001	3627 ±67	131 ±1	2109 ±44	19,4 ±0,1	437 ±10
	Hg	0,124 ±0,002	3726 ±32	136 ±5	3553 ±47	6,68 ±0,08	13,33 ±0,09
X-M-4-B	Cd	0,040 ±0,001	2790 ±31	107 ±3	2699 ±49	19,6 ±0,2	0,089 ±0,001
	Pb	0,117 ±0,002	5181 ±35	190 ±5	3169 ±96	37,4 ±0,4	348 ±7
	Hg	0,0130 ±0,0004	5321 ±167	244 ±5	4838 ±123	2070 ±0,06	13,4 ±0,05
X-M-4-C	Cd	0,230 ±0,003	2789 ±74	76,7 ±0,5	2164 ±51	5,3 ±0,1	28,0 ±0,4
	Pb	0,098 ±0,002	4966 ±36	144 ±1	3798 ±33	15,4 ±0,2	1,08 ±0,02
	Hg	0,145 ±0,003	2802 ±23	166 ±1	919 ±27	10,8 ±0,2	229 ±3
X-M-4-D	Cd	0,215 ±0,03	3022 ±131	17,8 ±0,1	2833 ±34	8,29 ±0,09	37,2 ±0,3
	Pb	0,0476 ±0,0003	4639 ±72	26,8 ±0,2	3947 ±51	16,7 ±0,1	1,34 ±0,05
	Hg	0,322 ±0,003	5039 ±226	95 ±1	4924 ±42	1,27 ±0,01	65,1 ±0,3
X-M-2-D	Cd	0,148 ±0,009	1586 ±44	43 ±1	1320 ±25	3,26 ±0,07	27,7 ±0,4
	Pb	0,0326 ±0,0001	2202 ±42	42,3 ±0,6	1664 ±46	12,4 ±0,2	1,77 ±0,01
	Hg	0,2550 ±0,0005	2626 ±46	86 ±3	2313 ±47	1,15 ±0,03	92,8 ±0,9

C_i : concentración en la disolución inicial.

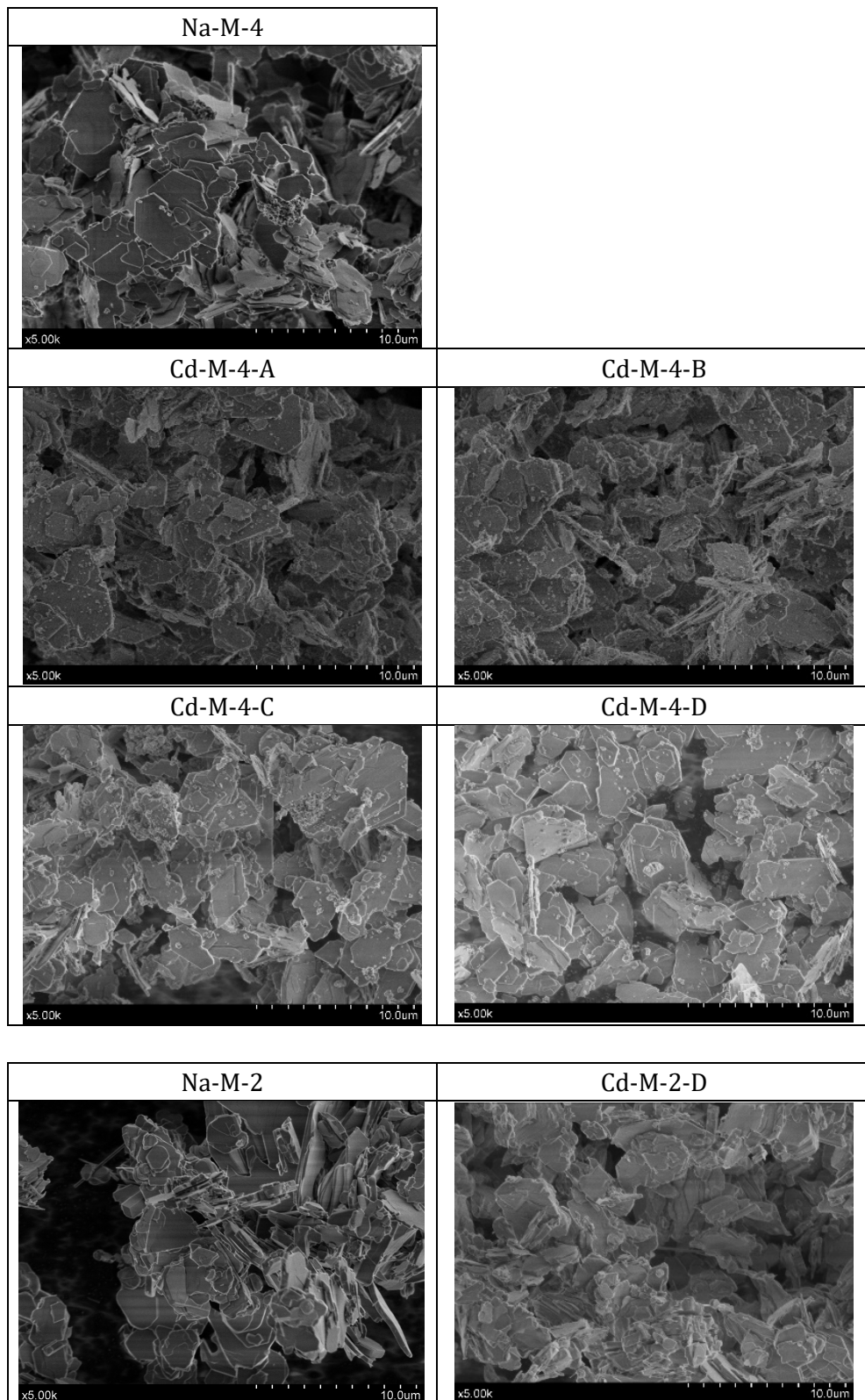
C_{int} : concentración en el sobrenadante después del intercambio.

C_{lav} : concentración en el sobrenadante después del lavado.

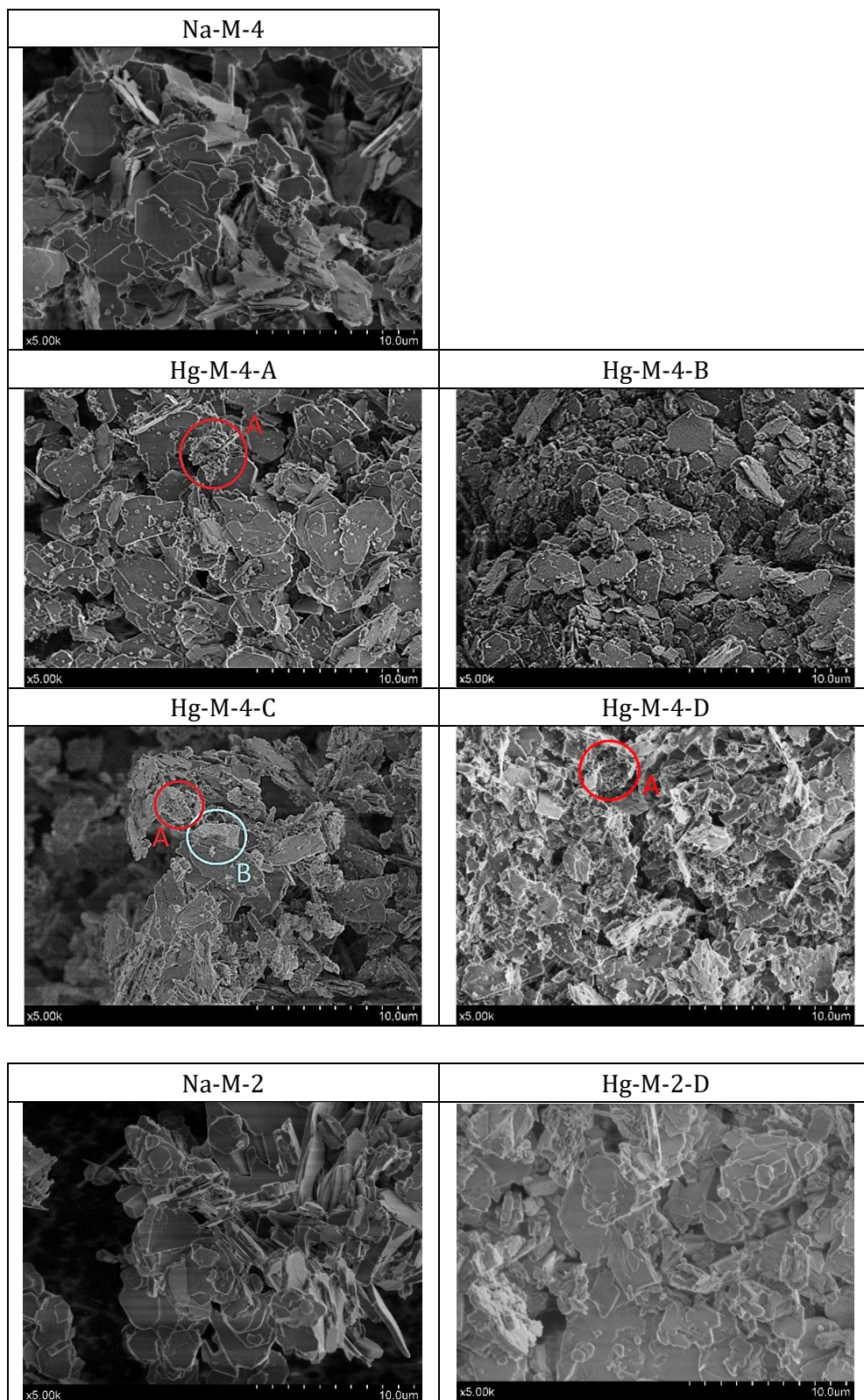
ANEXO 6.2.6.3. Imágenes SEM de las muestras antes y después del intercambio catiónico.



1. Imágenes SEM de las micas iniciales y de las muestras Pb-M-n (n=2 y 4) con diferentes condiciones experimentales.

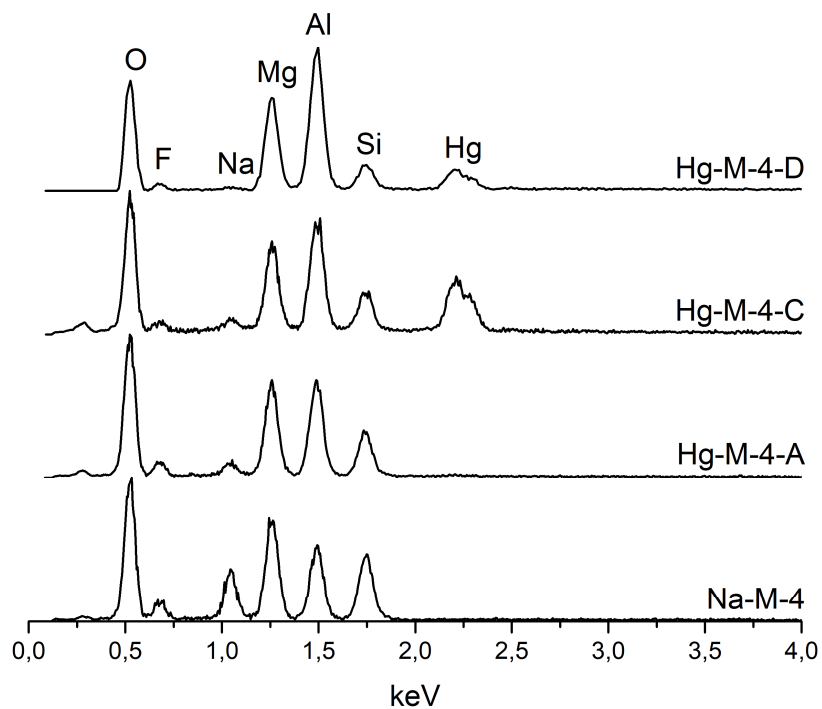


2. Imágenes SEM de las micas iniciales y de las muestras Cd-M-n (n=2 y 4) con diferentes condiciones experimentales

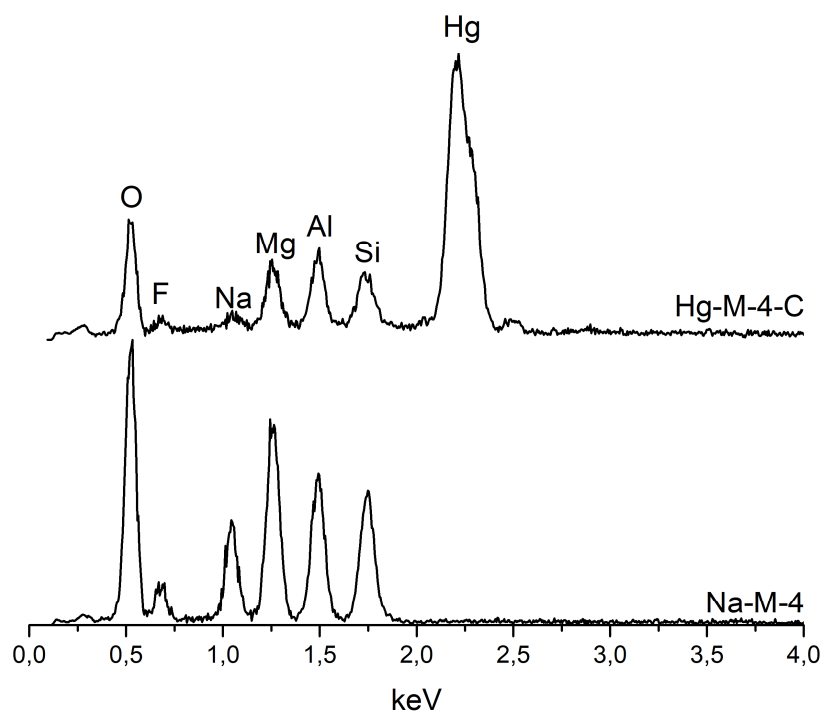


3. Imágenes SEM de las micas iniciales y de las muestras Hg-M-n (n=2 y 4) con diferentes condiciones experimentales.

ANEXO 6.2.6.4. Espectro de EDX de las partículas nuevas encontradas en las muestras tras el intercambio catiónico.

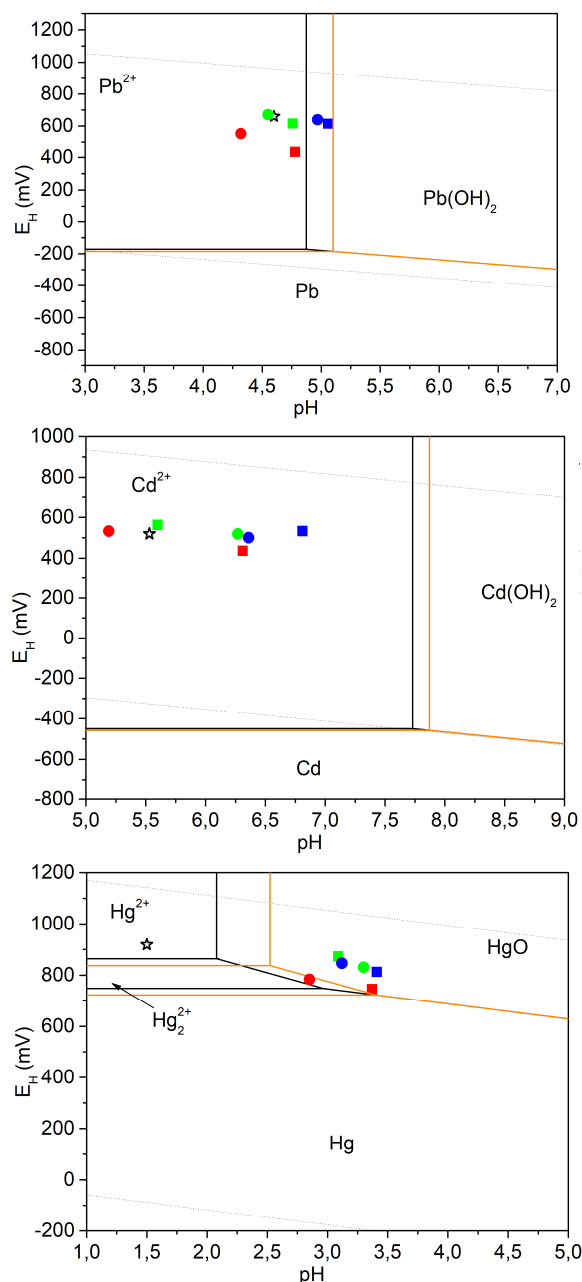


1. EDX de partículas marcadas en rojo con una "A" en las imágenes de SEM.



2. EDX de partículas marcadas en celeste con una "B" en las imágenes de SEM.

ANEXO 6.2.6.5. Diagrama de Pourbaix de las disoluciones iniciales y sobrenadantes de la adsorción de un componente.

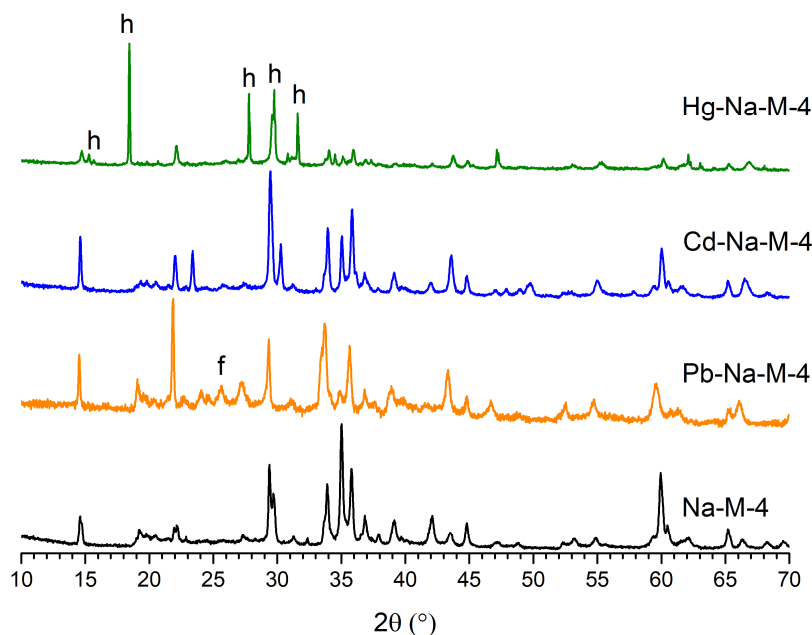


1. Diagrama de Pourbaix de Pb (superior), Cd (central) y Hg (inferior) de las disoluciones iniciales (estrella negra) y sobrenadantes para la Na-M-4 (círculo azul), EA-M-4 (círculo verde), MEA-M-4 (círculo rojo), Na-M-2 (cuadrado azul), EA-M-2 (cuadrado verde) y MEA-M-2 (cuadrado rojo). Las líneas indican las fronteras entre las especies para las disoluciones iniciales (negro) y para las disoluciones finales más restrictivas (naranja). Las líneas punteadas son los rangos de estabilidad del agua.

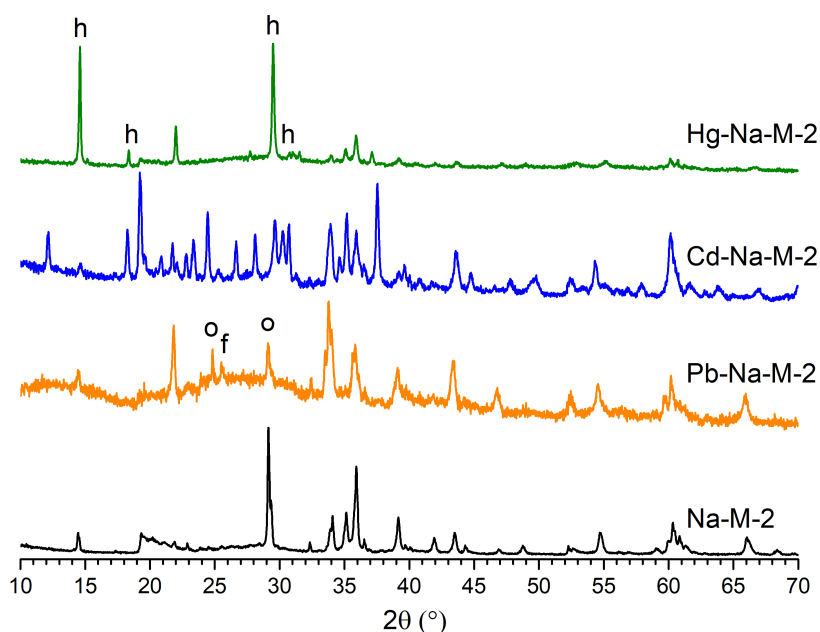
ANEXO 6.2.6.6 Concentración en las disoluciones iniciales (C_i) y sobrenadantes (C_{eq}) de Na^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} .

Muestra	X	C_i (mg/L)		C_{eq} (mg/L)	
		Na^+	X	Na^+	X
X-Na-M-2	Pb^{2+}	$0,098 \pm 0,003$	5730 ± 181	356 ± 6	2070 ± 92
	Cd^{2+}	$0,26 \pm 0,01$	2830 ± 13	228 ± 1	1470 ± 10
	Hg^{2+}	$0,203 \pm 0,004$	5151 ± 40	378 ± 7	1196 ± 6
X-EA-M-2	Pb^{2+}	$0,098 \pm 0,003$	5730 ± 181	44 ± 1	2990 ± 53
	Cd^{2+}	$0,26 \pm 0,01$	2830 ± 13	$20,70 \pm 0,02$	1550 ± 55
	Hg^{2+}	$0,203 \pm 0,004$	5151 ± 40	65 ± 2	1692 ± 16
X-MEA-M-2	Pb^{2+}	$0,305 \pm 0,003$	5433 ± 34	$28,10 \pm 0,07$	990 ± 40
	Cd^{2+}	$0,49 \pm 0,01$	2867 ± 6	$15,5 \pm 0,3$	2586 ± 8
	Hg^{2+}	$0,720 \pm 0,004$	5566 ± 92	$41,1 \pm 0,3$	586 ± 8
X-Na-M-4	Pb^{2+}	$0,287 \pm 0,002$	5040 ± 201	223 ± 5	1820 ± 88
	Cd^{2+}	$0,26 \pm 0,01$	2830 ± 10	$114,0 \pm 0,6$	1910 ± 20
	Hg^{2+}	$0,188 \pm 0,004$	5180 ± 50	291 ± 5	650 ± 3
X-EA-M-4	Pb^{2+}	$0,287 \pm 0,002$	5040 ± 201	$30,9 \pm 0,5$	3310 ± 95
	Cd^{2+}	$0,26 \pm 0,01$	2830 ± 10	$17,5 \pm 0,1$	1520 ± 10
	Hg^{2+}	$0,188 \pm 0,004$	5180 ± 50	60 ± 1	2779 ± 30
X-MEA-M-4	Pb^{2+}	$0,49 \pm 0,01$	5950 ± 90	51 ± 1	4850 ± 40
	Cd^{2+}	$0,93 \pm 0,01$	3230 ± 30	35 ± 1	2520 ± 10
	Hg^{2+}	$1,10 \pm 0,02$	4984 ± 3	73 ± 2	802 ± 10

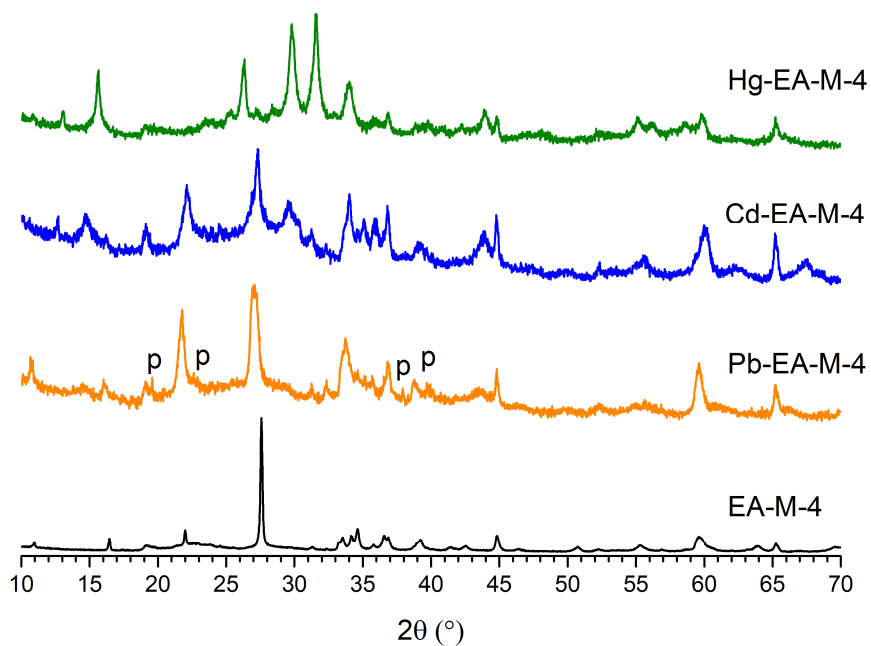
ANEXO 6.2.6.7. Diagramas de DRX de las muestras antes y después de la adsorción de un componente.



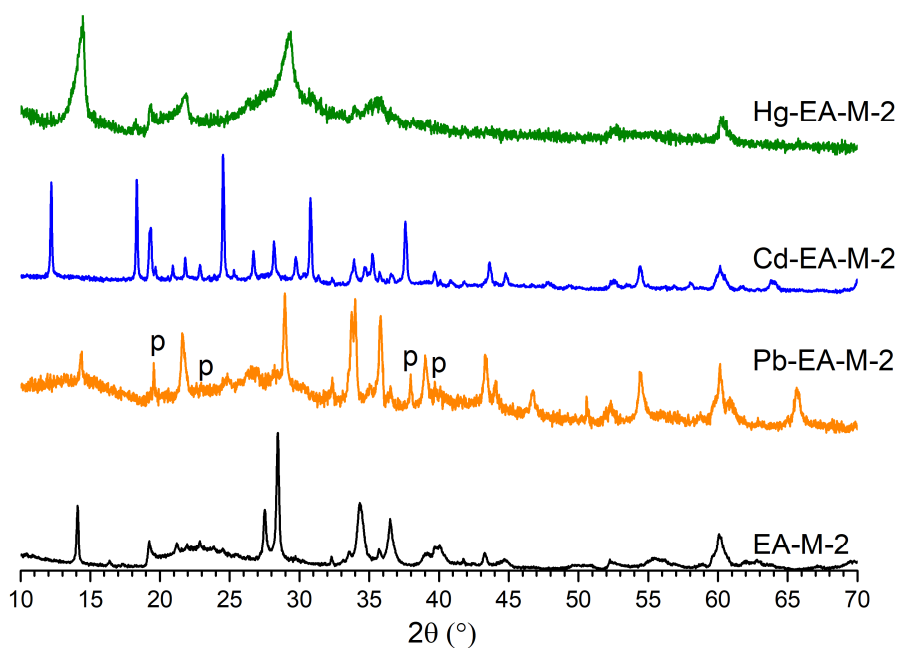
1. Diagramas de DRX de la Na-M-4 inicial (negro) y después la adsorción de Pb^{2+} (naranja), Cd^{2+} (azul) y Hg^{2+} (verde). f= PbF_2 (PDF 04-005-4701); h= $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (PDF 00-031-0855).



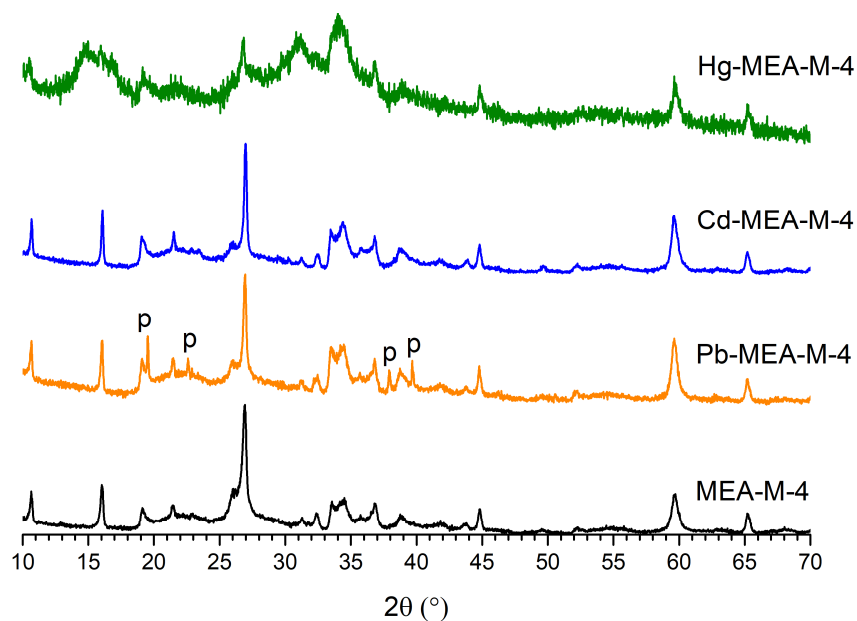
2. Diagramas de DRX de la Na-M-2 inicial (negro) y después de la adsorción de Pb^{2+} (naranja), Cd^{2+} (azul) y Hg^{2+} (verde). o= $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF 00-022-1134); f= PbF_2 (PDF 04-005-4701); h= $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (PDF 00-031-0855).



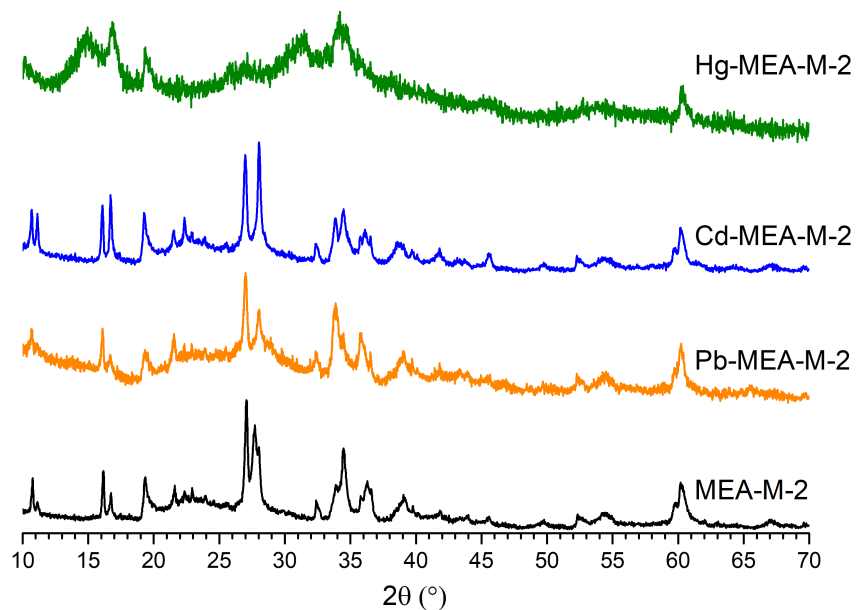
3. Diagramas de DRX de la EA-M-4 inicial (negro) y después de la adsorción de Pb^{2+} (naranja), Cd^{2+} (azul) y Hg^{2+} (verde). p= $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (PDF 04-007-9717)



4. Diagramas de DRX de la EA-M-2 inicial (negro) y después de la adsorción de Pb^{2+} (naranja), Cd^{2+} (azul) y Hg^{2+} (verde). p= $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (PDF 04-007-9717)

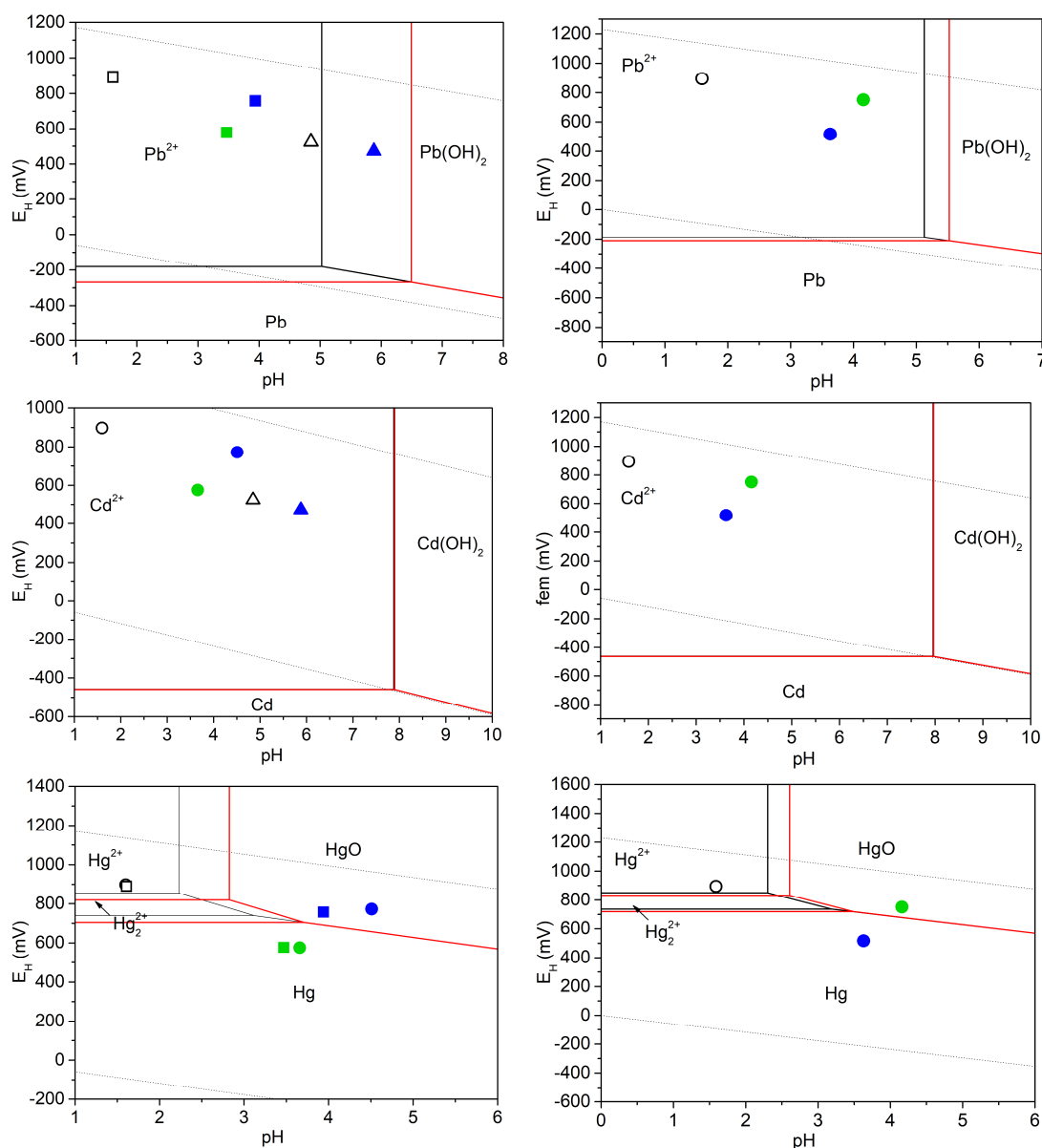


5. Diagramas de DRX de la MEA-M-4 inicial (negro) y después de la adsorción de Pb^{2+} (naranja), Cd^{2+} (azul) y Hg^{2+} (verde). p= $Pb(NO_3)_2$ (PDF 04-007-9717)



6. Diagramas de DRX de la MEA-M-2 inicial (negro) y después de la adsorción de Pb^{2+} (naranja), Cd^{2+} (azul) y Hg^{2+} (verde).

ANEXO 6.2.6.8. Diagrama de Pourbaix de las disoluciones iniciales y sobrenadantes de la adsorción conjunta de dos y tres componentes.



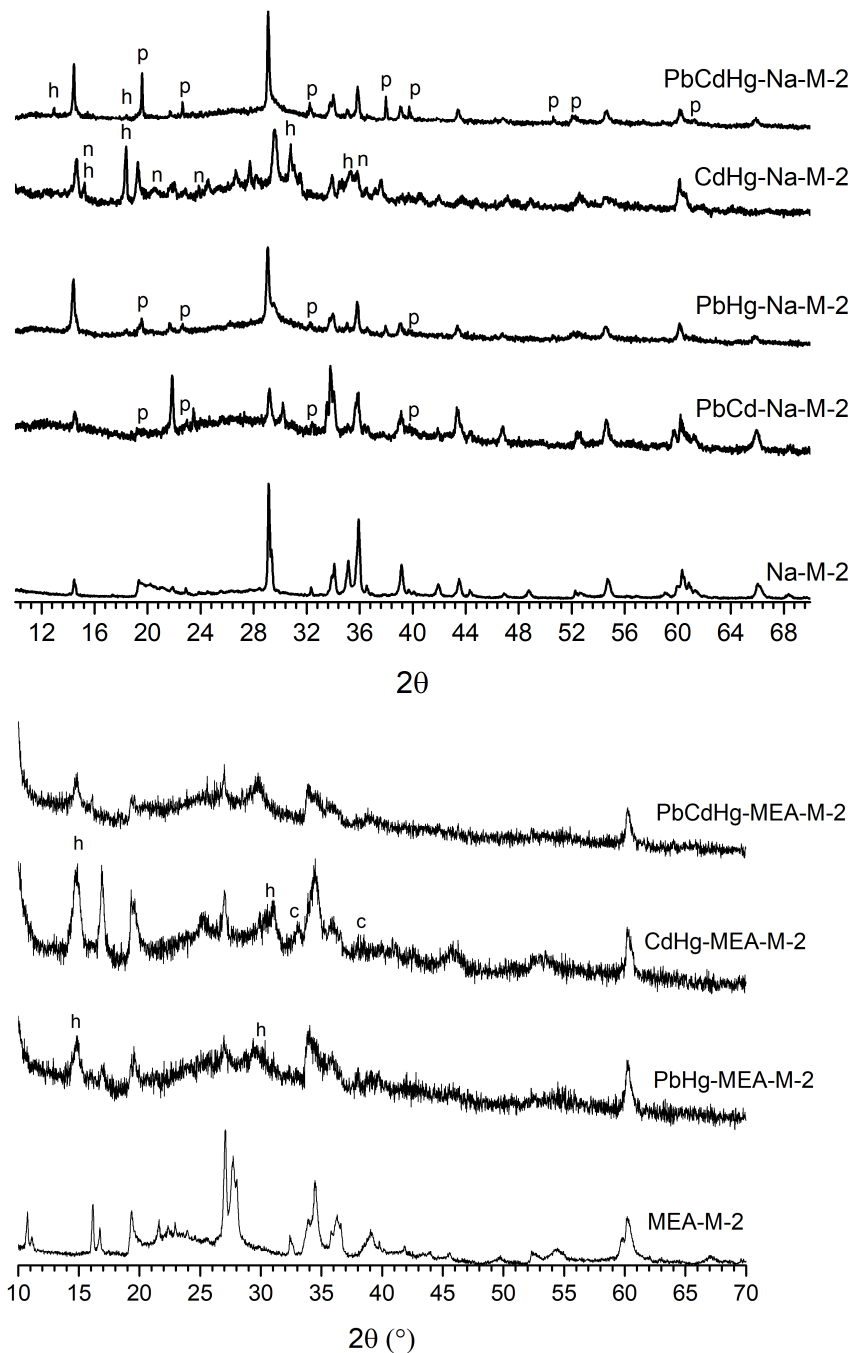
1. Diagramas de Pourbaix de Pb (superior), Cd (central) y Hg (inferior) de las disoluciones iniciales (figuras abiertas) y sobrenadantes de Na-M-2 (azul) y de MEA-M-2 (verde) para la adsorción de Pb^{2+}/Hg^{2+} (cuadrado), Cd^{2+}/Hg^{2+} (circulo) o Pb^{2+}/Cd^{2+} (triangulo). Las líneas indican las fronteras entre las especies para las disoluciones iniciales (negro) y para las disoluciones finales más restrictivas (rojo). Las líneas punteadas son los rangos de estabilidad del agua.

2. Diagramas de Pourbaix de Pb (superior), Cd (central) y Hg (inferior) de las disoluciones iniciales (figuras abiertas) y sobrenadantes de Na-M-2 (azul) y de MEA-M-2 (verde) para la adsorción de $Pb^{2+}/Cd^{2+}/Hg^{2+}$. Las líneas indican las fronteras entre las especies para las disoluciones iniciales (negro) y para las disoluciones finales más restrictivas (rojo). Las líneas punteadas son los rangos de estabilidad del agua.

ANEXO 6.2.6.9. Concentración en las disoluciones iniciales (C_i) y sobrenadantes (C_{eq}) de Na^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} .

		X-Na-M-2				X-MEA-M-2		
		Pb^{2+}/Cd^{2+}	Pb^{2+}/Hg^{2+}	Cd^{2+}/Hg^{2+}	$Pb^{2+}/Cd^{2+}/Hg^{2+}$	Pb^{2+}/Hg^{2+}	Cd^{2+}/Hg^{2+}	$Pb^{2+}/Cd^{2+}/Hg^{2+}$
C_i (mg/L)	Na^+	0,29 ±0,01	0,96 ±0,01	1,17 ±0,01	0,80 ±0,08	0,96 ±0,01	1,17 ±0,01	0,80 ±0,08
	Pb^{2+}	2347 ±21	2551 ±10	-	1622 ±6	2551 ±10	-	1622 ±6
	Cd^{2+}	1455 ±7	-	1452 ±11	979 ±2	-	1452 ±11	979 ±2
	Hg^{2+}	-	2002 ±101	2382 ±47	1783 ±23	2002 ±101	2382 ±47	1783 ±23
C_{eq} (mg/L)	Na^+	411 ±3	463 ±6	413 ±27	440 ±37	36 ±2	29 ±1	33 ±3
	Pb^{2+}	3,00 ±0,07	1308 ±5	-	271 ±1	2051 ±13	-	1400 ±14
	Cd^{2+}	1312 ±2	-	1298 ±6	960 ±5	-	1469 ±15	935 ±6
	Hg^{2+}	-	162 ±5	280 ±18	43 ±1	652 ±17	232 ±4	162 ±1

ANEXO 6.2.6.10. Diagrama de DRX de las muestras antes y después de la adsorción de dos y tres componentes.



1. Diagramas de DRX de las muestras después de la adsorción de los metales pesados. h: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (PDF 00-031-0855), c: CdO (PDF 04-001-3770), n: $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{OH})_4$ (PDF 00-040-0761) y p: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (PDF 04-006-5676).

ANEXO 6.2.6.11. Desplazamiento químico (Cs), intensidad, anchura de la señal, porcentaje del área total de cada entorno y porcentaje de mica de las señales de ^{29}Si RMN.

Muestra	Cs (ppm)	Intensidad	Anchura (ppm)	%	%mica
Na-M-2	-61,6*	38,89	0,91	0,8	81,7
	-78,15	179,27	2,33	8,73	
	-82,38	293,78	2,61	15,99	
	-85,3 ⁺	262,25	3,2	17,47	
	-88,93	713,8	2,45	36,52	
	-93,49	388,15	2,53	20,49	
Pb-Na-M-2	-61,6*	44,86	0,91	1,33	88,5
	-81,12	103,01	2,33	7,22	
	-85,3 ⁺	102,24	3,2	10,7	
	-85,48	308,36	2,61	24,18	
	-89,96	621,71	2,45	45,81	
	-94,52	282,44	2,53	21,47	
Cd-Na-M-2	-61,5*	38,65	0,85	1,23	69,0
	-80,46	50,23	2	3,5	
	-84,96	101,97	2	7,11	
	-89,46	557,5	1,96	38,1	
	-93,95	292,79	1,99	20,33	
	-76	40,44	4,5	6,29	29,73
	-80,5	14,64	4,5	2,28	
	-85	112,12	4,5	17,46	
	-89,5	24,81	4,3	3,7	
Hg-Na-M-2	-61,5*	38,65	0,85	1,2	53,9
	-80,62	26,45	2,5	2,24	
	-85,12	40,58	2,58	3,55	
	-89,62	371,93	2,35	29,63	
	-94,06	220,3	2,47	18,43	
	-101,33	22,31	5,43	4,07	32,35
	-110,26	37,92	6,74	8,53	
	-76	25,51	4,13	3,55	
	-80,5	15,34	4,4	2,27	
	-85	124,99	4,34	18,29	
	-89,5	56,76	4,3	8,24	
PbCd-Na-M-2	-61,65*	49,72	0,77	1,24	98,8
	-81,03	105,46	2,81	8,84	
	-85,46	324,97	2,79	27,06	
	-89,87	704,33	2,02	42,65	
	-94,37	308,67	2,19	20,21	

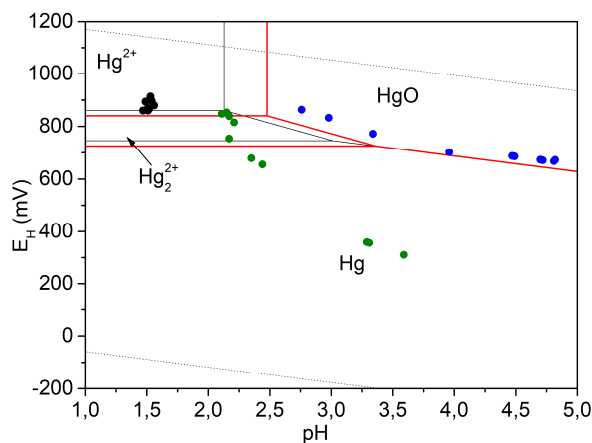
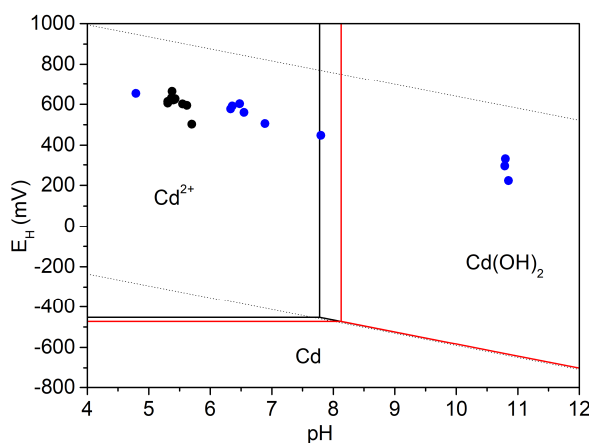
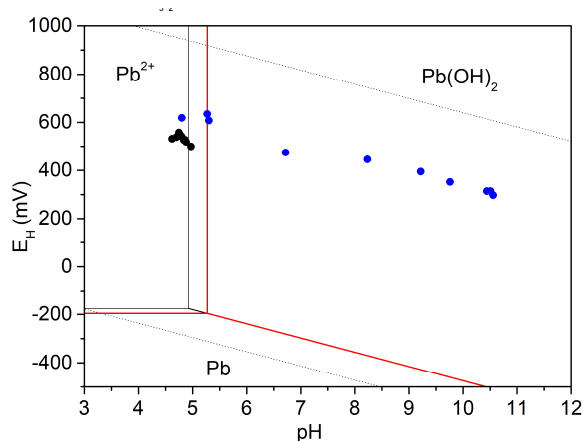
*Forsterita

⁺Sodalita

Muestra	Cs (ppm)	Intensidad	Anchura (ppm)	%	%mica
PbHg-Na-M-2	-61,5*	25,41	0,85	0,99	
	-81,06	8,67	2,4	0,89	46,4
	-85,48	85,38	2,4	8,73	
	-89,9	228,99	2,37	23,17	
	-94,32	138,83	2,3	13,61	
	-101,51	31,67	3,19	8,27	25,07
	-110,18	51,49	8,99	19,27	
	-76	9,79	4,13	1,71	
	-80,5	28,62	4,4	5,33	
	-85	46,94	4,34	8,64	
	-89,5	51,42	4,3	9,38	
CdHg-Na-M-2	-61,6*	25,7	0,81	0,69	
	-80,8	24,22	2,58	1,91	61,3
	-85,3	89,52	2,58	7,08	
	-89,62	507,27	2,1	32,7	
	-94,1	282,57	2,26	19,59	
	-99,73	16,4	5	2,5	24,95
	-108,98	43,96	8	10,58	
	-76	16,53	4,13	2,08	
	-80,5	14,66	4,4	1,97	
	-85	101,55	4,34	13,45	
	-89,5	56,76	4,3	7,45	
PbCdHg-Na-M-2	-61,62*	32,96	0,67	0,75	
	-80,89	23,7	2,5	1,83	55,0
	-85,37	99,96	2,58	7,96	
	-89,85	386,93	2,35	28,12	
	-94,33	224,01	2,47	17,1	
	-100,32	24,55	5,17	3,89	28,12
	-108,22	37,38	10,88	12,23	
	-76	19,38	4,13	2,46	
	-80,5	31,65	4,4	4,27	
	-85	102,89	4,34	13,73	
	-89,5	57,92	4,3	7,66	

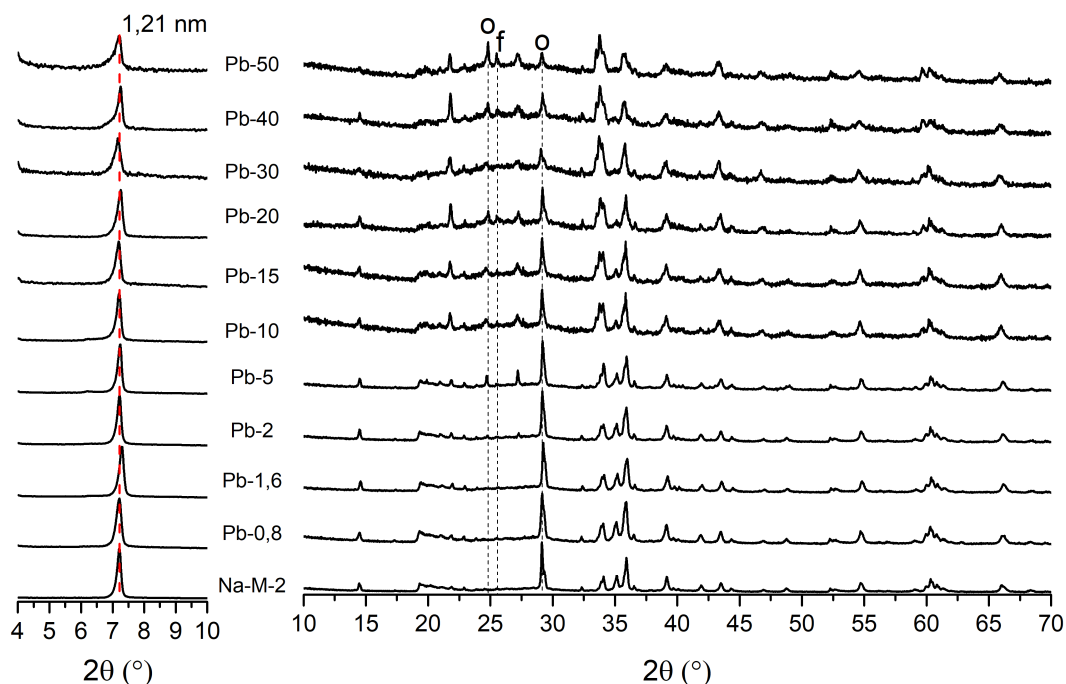
*Forsterita

ANEXO 6.2.6.12. Diagrama de Pourbaix de las disoluciones iniciales y sobrenadantes de cada isoterma de adsorción.

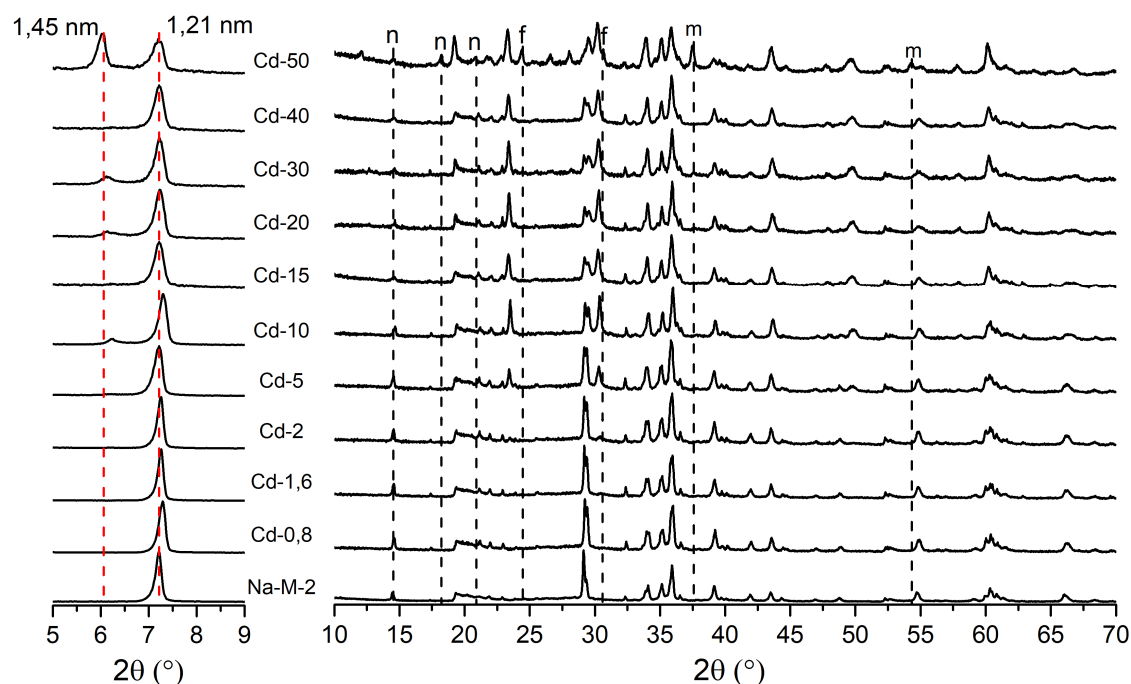


1. Diagrama de Pourbaix de las disoluciones iniciales (negro) y tras la adsorción por Na-M-2 (azul) o MEA-M-2 (verde) de Pb^{2+} (superior), Cd^{2+} (centro) y Hg^{2+} (inferior). Las líneas negras indican las fronteras entre las especies para las disoluciones iniciales, las líneas rojas indican las fronteras entre las especies para las disoluciones finales más restrictivas y las líneas punteadas los rangos de estabilidad del agua.

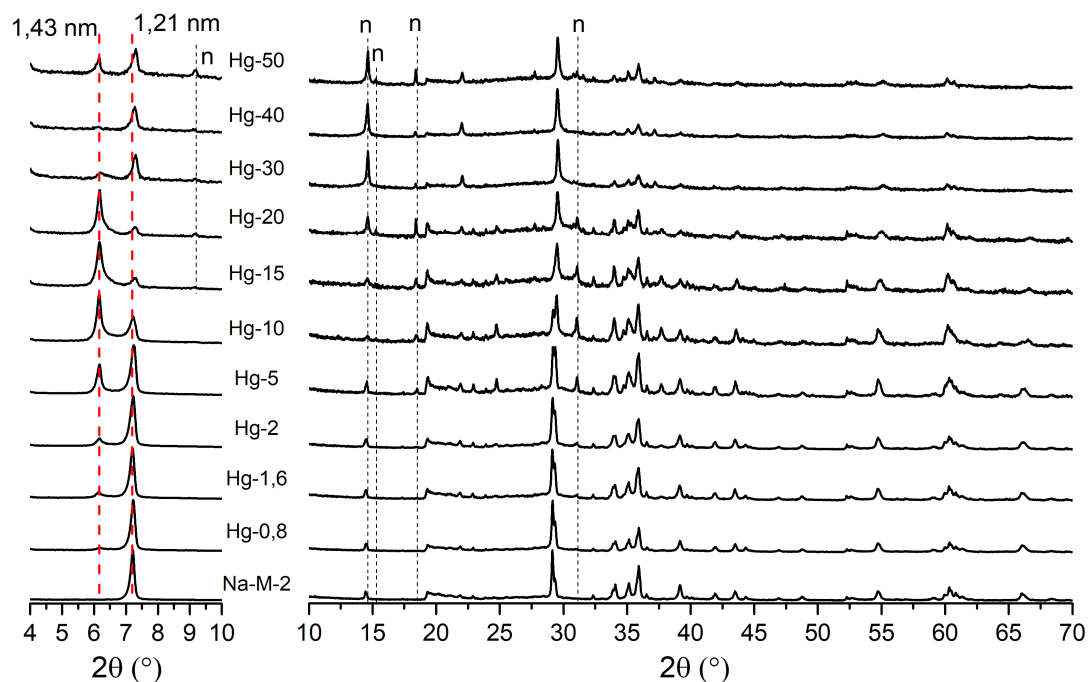
ANEXO 6.2.6.13. Diagrama de DRX de las muestras antes y después de la isoterma de adsorción.



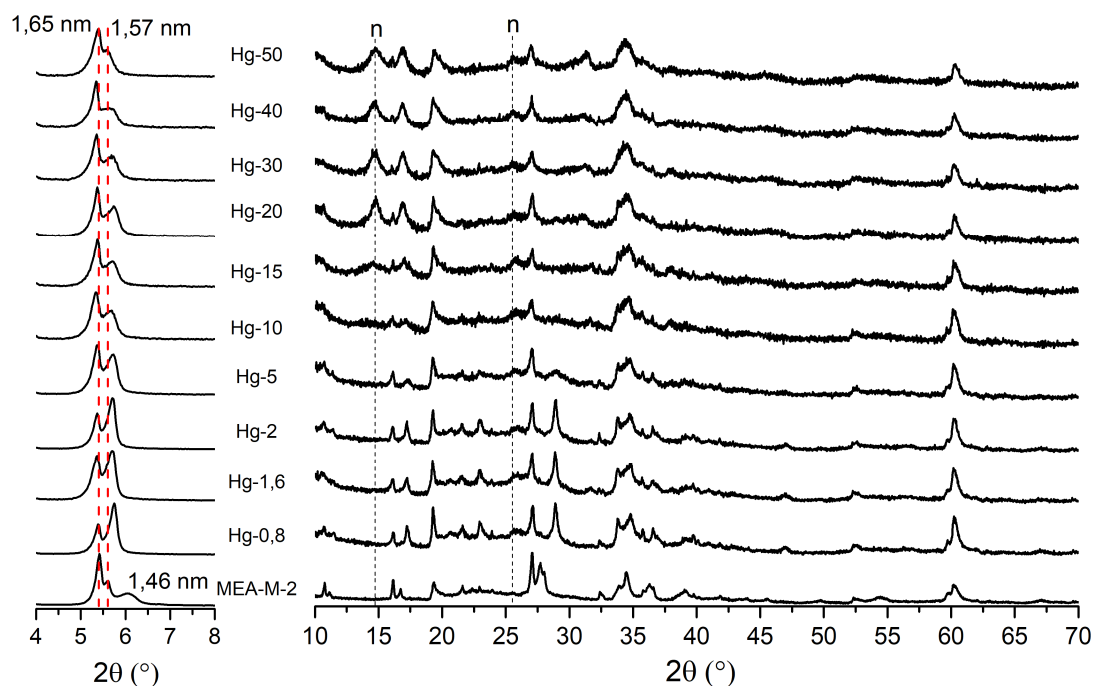
1. Diagrama de DRX de Na-M-2 antes y después de la isoterma de adsorción de Pb^{2+} . O= $\text{PbO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ PDF 00-018-0701 y f= PbF_2 PDF 04-005-4701.



2. Diagrama de DRX de Na-M-2 antes y después de la isoterma de adsorción de Cd^{2+} . n= $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ PDF 00-021-0828, f= CdOHF PDF 04-010-6580 y m= MgSiO_3 PDF 04-014-7755.



3. Diagrama de DRX de Na-M-2 antes y después de la isoterma de adsorción de Hg^{2+} . $n = \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ PDF 00-031-0855.



4. Diagrama de DRX de MEA-M-2 antes y después de la isoterma de adsorción de Hg^{2+} . $n = \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ PDF 00-031-0855.

6.3. Viabilidad de escalado de síntesis a escala planta piloto

Como se observó en los capítulos 6.2.2, 6.2.3 y 6.2.4, las micas han demostrado ser un adsorbente de metales pesados más eficaz que las arcillas naturales y sería interesante explorar su posible industrialización. Para ello, el método de síntesis a gran escala debe de ser sostenible y económicamente viable. En este capítulo se va a abordar, por tanto, un estudio sistemático de los efectos que tiene en la obtención de Na-M-n el cambio de las distintas variables que afectan a la síntesis de estos materiales, con el objetivo de conseguir un procedimiento único y económicamente aceptable para la producción a gran escala de este producto.

Como se explicó en el apartado de Materiales y Métodos, para obtener mica se mezcla en un mortero de ágata las cantidades estequiométricas de los precursores (MgF_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, NaCl y SiO_2). La mezcla se introduce en un pocillo de Pt que se calienta a 900 °C durante 15 h. Cuando el producto está frío, se lava con abundante agua destilada y se deja secar al aire. Por tanto, los parámetros que se detectan como variables en este proceso son:

- Efecto de la estequiometría.
- Efecto de la molienda.
- Naturaleza de los reactivos.
- Efecto del material del pocillo y del uso de un pocillo abierto o cerrado.
- Temperatura de reacción.
- Tiempo de reacción.
- Efecto de la cantidad y pureza del agua de lavado.

El efecto de la temperatura y el tiempo ya se evaluó en trabajos anteriores¹⁻² y por tanto, no se va a abordar en esta Tesis Doctoral. Las condiciones óptimas de síntesis que se concluyeron en estos trabajos fueron 900 °C y 15 h en pocillo de Pt.

En primer lugar, se han evaluado los efectos de estos parámetros en la síntesis de Na-M-4 y a partir de las conclusiones obtenidas se propone un método de síntesis sostenible y potencialmente escalable a nivel de planta piloto para ambas micas sódicas. En la Figura 6.3.1 se resume las condiciones de síntesis y la nomenclatura empleada en este capítulo.

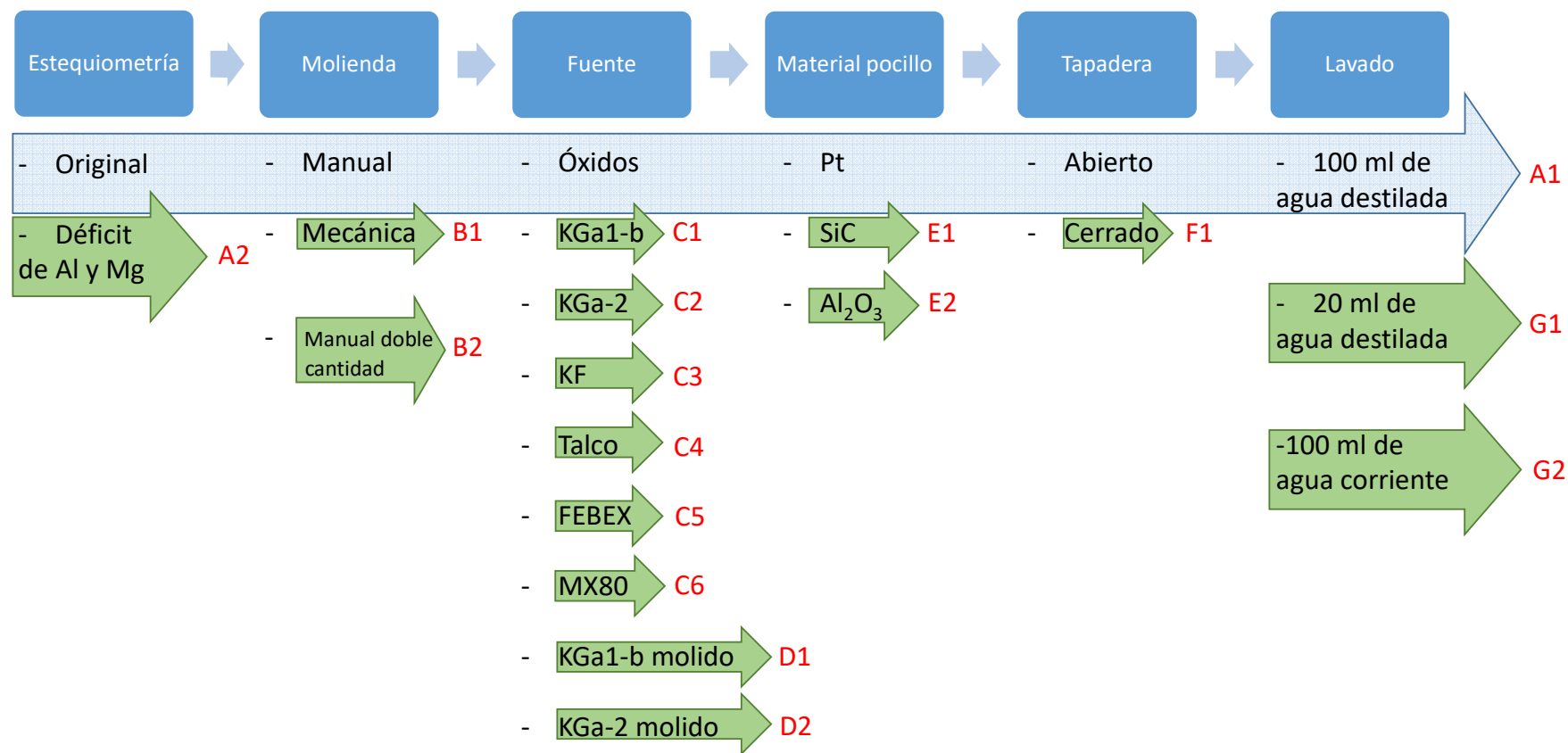


Figura 4.3.1. Relación de condiciones de síntesis de Na-M-4

6.3.1. Efecto de la estequiometría

La realización de una síntesis a nivel industrial puede conllevar un menor control en las cantidades de los precursores empleadas que cuando se realiza a nivel de laboratorio, es por ello que se realizó una síntesis con déficit de aluminio y magnesio (muestra A2) y así identificar la tolerancia estequiométrica de los componentes en la síntesis de NaM-4.

En la Figura 6.3.1.1 se compara el diagrama de DRX de esta síntesis nueva con Na-M-4 obtenida siguiendo la proporción estequiométrica de los precursores (muestra A1). Ambos difractogramas corresponden al de Na-M-4¹ presentando una única reflexión 001 a 1,21 nm debido a los cationes sodio hidratados.² En el

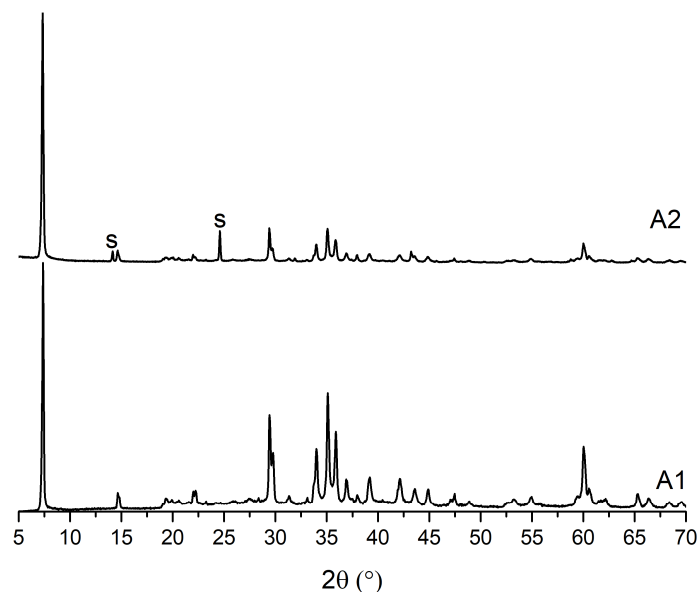


Figura 6.3.1.1. Diagrama de DRX de las muestras A1 y A2. s=sodalita (PDF 72-0029).

patrón de difracción de la muestra con déficit de Al y Mg (muestra A2) también se observan pequeñas reflexiones debidas a sodalita, un producto de reacción intermedio en la síntesis de Na-M-n.³

El estudio de la estructura a largo alcance (DRX) indica que ambas estequiometrias producen Na-M-4 hidratada, pero para estar seguros de la eficacia de la incorporación del aluminio en la estructura y de que la distribución de Si:Al sea la correcta, se realizó un análisis mediante espectroscopía de ²⁹Si RMN (Figura 6.3.1.2 izquierda). En ambos casos, el espectro consiste en un conjunto de señales en la región de -70 ppm a -90 ppm debido a entornos Q³ (mAl) (3 ≤ m ≤ 0)⁴ y Q⁴(4Al) de la sodalita.⁵ El área de cada entorno de ²⁹Si Q³ (Figura 6.3.1.3) son iguales a los publicados anteriormente para Na-M-4⁴. Aunque la proporción de Q³ (3Al*) a ca. -75 ppm, postulado como una violación de la regla de Lowenstein⁶ o debido a la presencia

de Al en la capa octaédrica, es ligeramente superior en la muestra que se sintetizó sin seguir las proporciones estequiométricas.

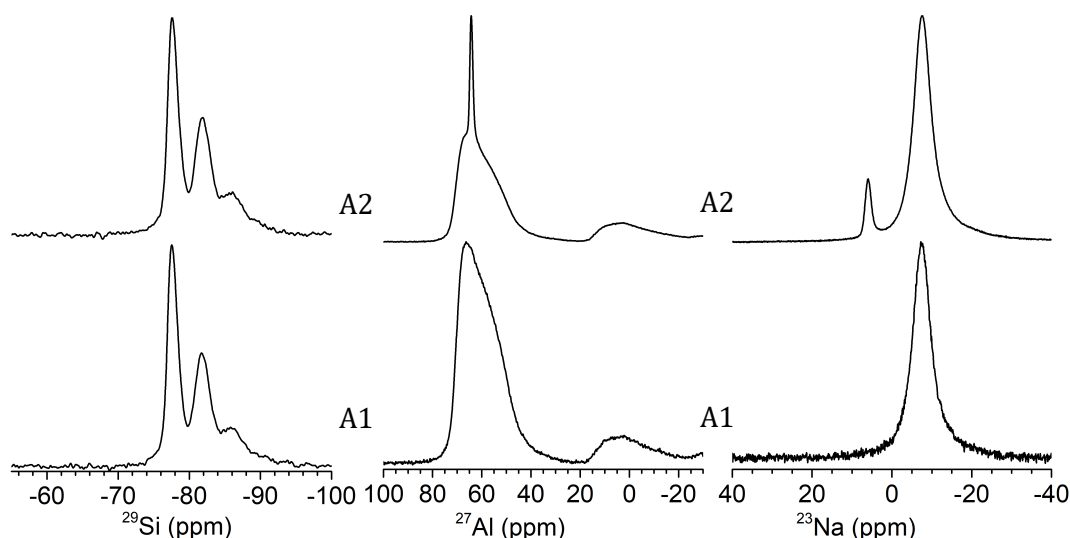


Figura 6.3.1.2. Espectro de ^{29}Si RMN (izquierda), ^{27}Al RMN (centro), ^{23}Na RMN (derecha) y de la serie A.

Los espectros de ^{27}Al RMN (Figura 6.3.1.2 centro) de ambas muestras se caracterizan por una señal principal a ca. 65 ppm, debido al aluminio con coordinación tetraédrica⁷ y una segunda señal más pequeña a ca. 0 ppm que se atribuye al aluminio en la capa octaédrica.⁸ También aparece en la muestra con déficit (muestra A2) una señal estrecha y simétrica superpuesta a 65 ppm que corresponde a la sodalita⁸.

Aunque la distancia interlamilar se corresponde con la presencia de cationes sodio hidratados, la única forma de analizar los posibles cambios en las esferas de coordinación del catión sodio es mediante la espectroscopía de ^{23}Na RMN (Figura 6.3.1.2 derecha). Ambos espectros muestran una señal principal

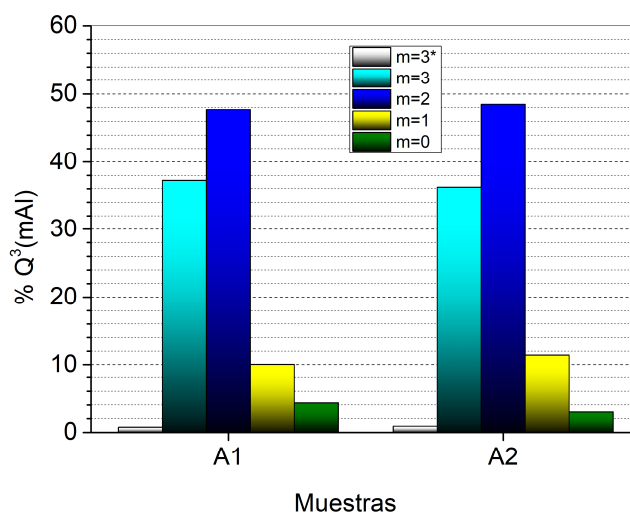


Figura 6.3.1.3. Distribución de entornos de ^{29}Si RMN de la serie A.

a ca. -7,5 ppm compatible con cationes sodio hidratados⁸ y en el caso de la muestra

A2, aparece una señal estrecha a ca. 4 ppm debido a la sodalita⁵. Al realizar la deconvolución de las señales ^{23}Na RMN podemos obtener, a modo semicuantitativo, que la cantidad de sodalita en la muestra A2 es del 5,8 %.

En resumen, un déficit de Al y Mg no afecta a la formación de la mica ni a su estado de hidratación, pero si a la pureza del producto final.

6.3.2. Efecto de la molienda

Para la realización de la síntesis de Na-M-4, los precursores se muelen para permitir un contacto íntimo entre los productos químicos y mejorar así la reacción. A nivel industrial, la molienda de los precursores se realizará de forma mecánica y para estudiar su efecto en la síntesis de Na-M-4 se realizó la molienda de los componentes empleando un molino orbital de bolas. Como las dimensiones del vaso del molino orbital permiten mezclar homogéneamente una cantidad mayor de precursores, se llevaron a cabo dos experimentos: síntesis del doble de cantidad de mica con molienda manual (muestra B1) y con molienda mecánica (muestra B2).

Los diagramas de DRX de las muestras B1-B2 (Figura 6.3.2.1) son similares a la muestra A1 (tomada como referencia) con una única reflexión 001 que corresponde con un espaciado basal de 1,21 nm debido al sodio interlaminar hidratado.⁴

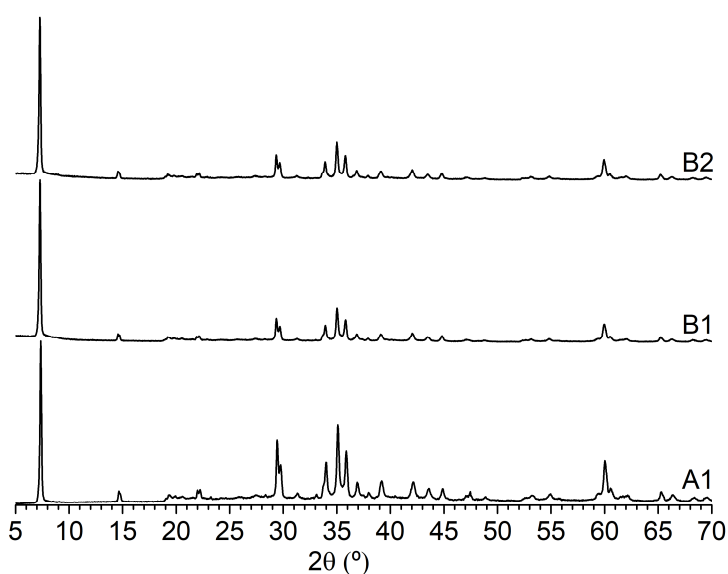


Figura 6.3.2.1. Diagrama de DRX de la muestra A1 y la serie B.

Los espectros de ^{23}Na RMN (Figura 6.3.2.2 izquierda) de ambas micas son iguales al de Na-M-4 pura (A1), caracterizándose por una única señal simétrica centrada a ca. -7,5 ppm compatible con el sodio interlaminar rodeado por una monocapa de agua.⁹

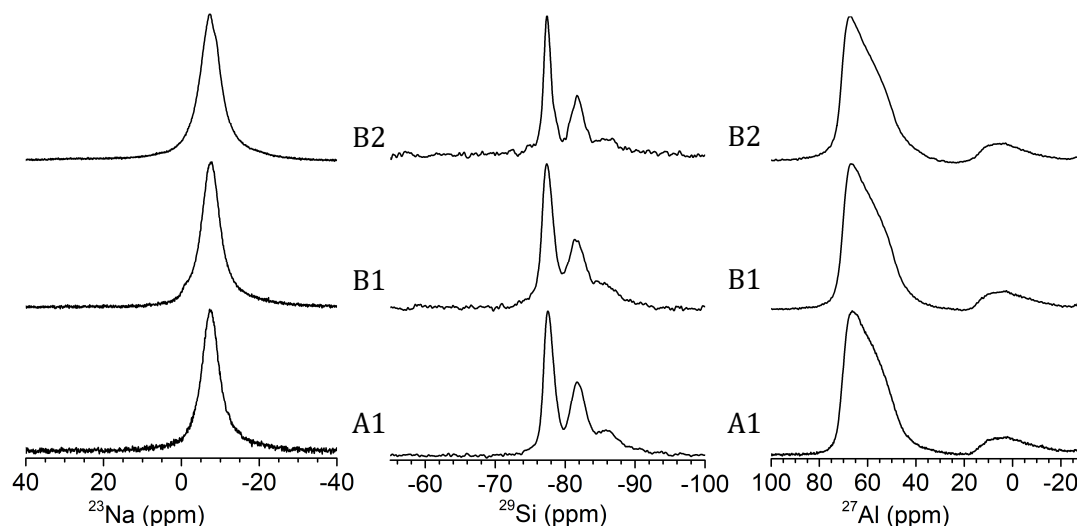


Figura 6.3.2.2. Espectro de ^{23}Na RMN (izquierda), ^{29}Si RMN (centro) y ^{27}Al RMN (izquierda) de la serie B comparada con la muestra A1.

El espectro de ^{29}Si RMN (Figura 6.3.2.2 centro) de ambas muestras también consiste en un grupo de señales en el rango de -70 a -90 ppm debido a las señales de los entornos Q^3 (mAl) ($3 \leq m \leq 0$).⁴ Aunque el área de cada señal ^{29}Si Q^3 (mAl) (Figura 6.3.2.3) depende del tipo de molienda. Cuando la molienda se lleva a cabo manualmente en un mortero de ágata (muestra B1) la intensidad relativa de las señales es similar a la síntesis original. Pero si la molienda se realiza mecánicamente (muestra B2) se favorece los entornos Q^3 (3Al) (a ca. -77,5 ppm y -75 ppm). Además, el espectro de ^{29}Si RMN de la muestra B2 carece de la señal correspondiente al entorno Q^3 (0Al). Desde el punto de vista termodinámico, los enlaces Al-O están menos favorecidos que los enlaces Si-O,¹⁰ por lo que la molienda mecánica debe proporcionar la energía necesaria para favorecerlo.

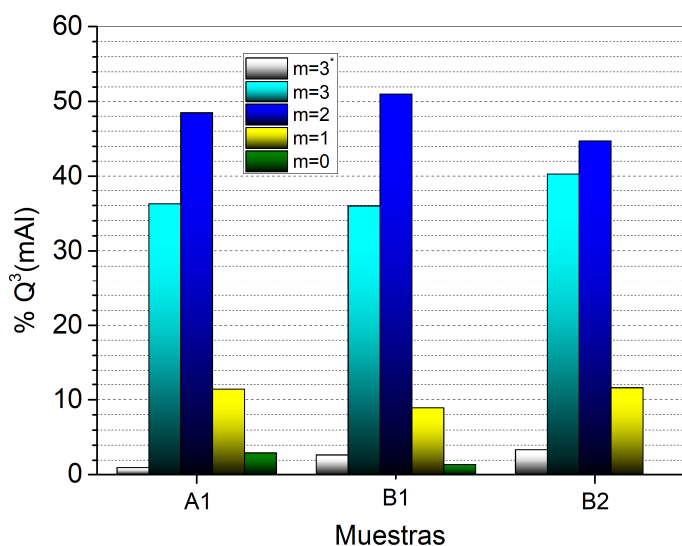


Figura 6.3.2.3. Distribución de entornos ^{29}Si RMN de la serie B comparada con la muestra A1.

Los espectros de ^{27}Al RMN (Figura 6.3.2.2 derecha) de ambas síntesis son similares al de Na-M-4 pura (muestra A1), con una señal principal a ca. 65 ppm

debido a la mayor cantidad de aluminio con coordinación tetraédrica,⁷ y una pequeña señal a ca. 0 ppm que corresponde al aluminio con coordinación octaédrica.⁴ Al igual que los diagramas de DRX (Figura 6.3.2.1), estos espectros no revelan la presencia de sodalita.

Por tanto, realizar la molienda mecánicamente no afecta a la estructura a largo alcance de la mica, pero si proporciona una mayor cantidad de energía que favorece los entornos de silicio Q³ (3Al).

6.3.3. Naturaleza de los reactivos

Para la síntesis de las micas en el laboratorio se empleó productos químicos de alto porcentaje de pureza. Con el objetivo de conseguir una síntesis económicamente más viable se ha estudiado el potencial uso de arcillas naturales como fuente química (serie C). Para realizar este estudio se han empleado dos caolinitas naturales de diferente cristalinidad: KGa-1b (C1) y KGa-2 (C2), una caolinita comercial (KF) (C3), un talco (C4) y dos bentonitas: FEBEX (C5) y MX80 (C6).

Los diagramas de DRX de las muestras sintetizadas a partir de arcillas naturales son similares a la de la mica sintetizada a partir de óxidos (Figura 6.3.3.1). Como excepción encontramos la síntesis a partir de caolinita comercial (KF) (muestra C3) en el que la posición de la reflexión *001* corresponde a una mica deshidratada (PDF 00-054-1026) y donde también se observa la presencia de óxido fluoruro de aluminio en el sólido (PDF 01-76-2058). Además, los diagramas de DRX de las micas sintetizadas a partir de caolinita y talco (muestras C1-C4) presentan una serie de reflexiones típicas de la sodalita. En la síntesis a partir de MX80, FEBEX y talco (muestras C4-C6) también aparecen reflexiones debido a forsterita, un silicato de magnesio.

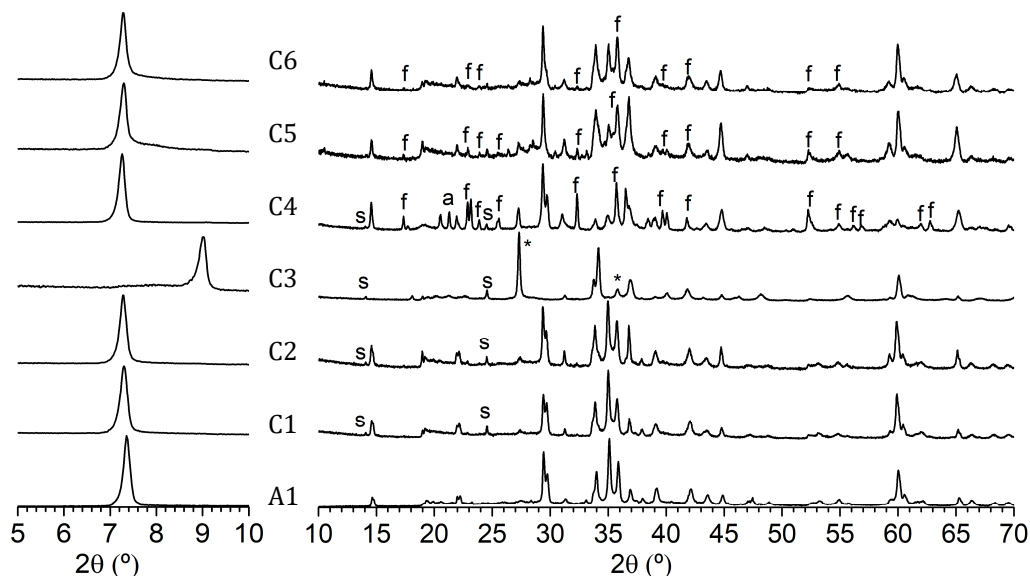


Figura 6.3.3.1. Diagrama de DRX de las series C comparadas con la muestra A1. s=sodalita (PDF 72-0029), f=forsterita (PDF 00-4-768) y *= óxido fluoruro de aluminio (PDF 01-76-2058).

Las muestras se analizaron por ^{23}Na RMN (Figura 6.3.3.2) para estudiar el efecto que tiene el uso de arcillas naturales como precursores de síntesis en el sodio interlaminar. En general, los espectros de ^{23}Na RMN de todas las muestras presentan dos grupos de señales:

- Una señal principal en el rango entre 0 y -25 ppm que corresponde al sodio interlaminar.⁹
- Una señal que aparece a ca. 5 ppm de la sodalita.⁵

En todos los espectros, la señal del sodio interlaminar hidratado por una monocapa de agua aparece a -7,5 ppm,⁹ a excepción de la mica sintetizada a partir de caolinita (muestra C3) que aparece a -12 ppm. Según la literatura, un desplazamiento de la posición de la señal de ^{23}Na hacia frecuencias menores se relaciona con un estado menor de hidratación del catión,^{9,11} lo cual está de acuerdo con los resultados de DRX donde se observa una reflexión 001 compatible con mica deshidratada. La señal correspondiente al sodio interlaminar en las micas sintetizadas a partir de talco y bentonita (muestras C4-C6) presentan una

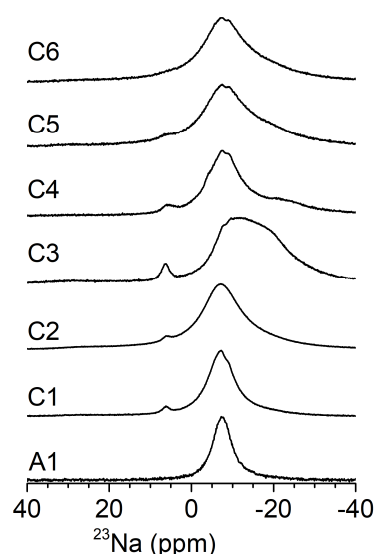


Figura 6.3.3.2. Espectros de ^{23}Na RMN de la serie C comparadas con la muestra A1.

asimetría a alta frecuencia lo que indica una coordinación de los cationes sodio con los oxígenos basales de la capa tetraédrica.¹¹

A partir de la deconvolución de las señales de ^{23}Na RMN se obtienen los porcentajes semicuantitativos de sodalita que tiene cada muestra. A excepción de la muestra de Na-M-4 obtenida a partir de MX80 (muestra C6) que carece de sodalita, el resto de micas contiene una cantidad menor del 5% de sodalita.

En la Figura 6.3.3.3 se muestran los espectros de infrarrojos de las arcillas usadas como material de partida y su evolución después de la síntesis. En la región 4000-2500 cm^{-1} , los espectros de las caolinitas presentan cuatro bandas de tensión de los hidroxilos: a 3695 cm^{-1} , 3668 cm^{-1} y 3650 cm^{-1} atribuidos a hidroxilos en la capa octaédrica y a 3619 cm^{-1} asignado a hidroxilos ubicados en las cavidades hexagonales.¹² En el caso del talco y las bentonitas, las bandas de tensión de hidroxilos aparecen a 3676 cm^{-1} y 3630 cm^{-1} respectivamente.¹³⁻¹⁴ Además de la banda anterior, los espectros de infrarrojos de las bentonitas muestran bandas de vibración a 3525-3444 cm^{-1} debidas al agua unida a hidroxilos mediante puente de hidrogeno, y a ca. 3315 cm^{-1} correspondiente a agua libre.¹⁴ Todas estas bandas de tensión de grupos hidroxilos de los precursores desaparecen en las muestras sintetizadas, en las que sólo se observan las bandas de vibración de los hidroxilos del agua, típicas de Na-M-4, y compatible con la sustitución de grupos hidroxilos por flúor en la capa octaédrica y la presencia de agua en la interlámina.

En la región de 1350-750 cm^{-1} (Figura 6.3.3.3 derecha) de los espectros de IR-FT de las arcillas naturales aparecen las vibraciones de tensión del plano Si-O-Si. Se observa una banda principal a 1037-1033 cm^{-1} y a 1012-1002 cm^{-1} , también aparece una banda de tensión de unión Si-O apical a ca. 1100 cm^{-1} .¹⁵ Las bandas de flexión de Al_2OH alrededor de 915 y 935 cm^{-1} surgen de la vibración de los grupos hidroxilos externos e internos, respectivamente.¹⁶ En todos los casos, las bandas de tensión del plano Si-O-Si tras la síntesis aparecen a frecuencia menores debido a la sustitución del aluminio por silicio.¹⁵ Además, los espectros de infrarrojo de las muestras C1-C3 no presentan las bandas de tensión Si-O-Si de la caolinita, pero si las típicas de Na-M-4.

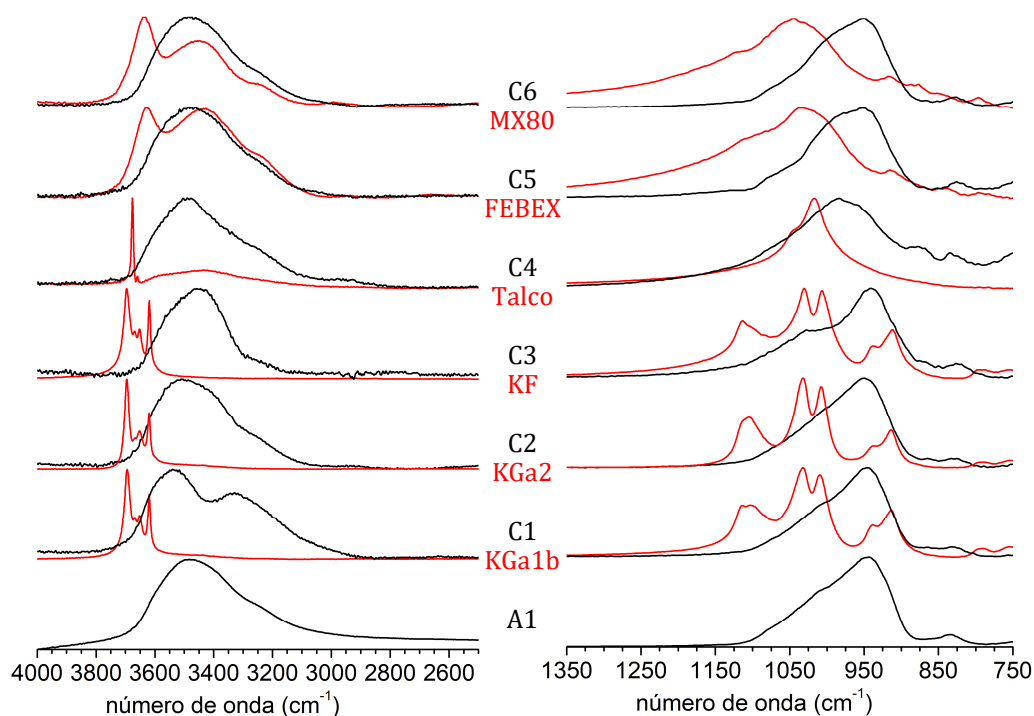


Figura 6.3.3.3. Espectros de infrarrojos de las arcillas naturales (rojo) y de la serie C comparadas con la muestra A1 (negro).

Para estudiar los cambios que se producen en los entornos del aluminio y el silicio de las arcillas de partida tras la síntesis, se llevó a cabo un análisis por ^{29}Si RMN y ^{27}Al RMN (Figura 6.3.3.4 y Figura 6.3.3.6).

En la Figura 6.3.3.4 izquierda se comparan los espectros de ^{29}Si RMN de las arcillas de partida. Los espectros de todas las arcillas naturales se caracterizan por una señal principal a -90 ppm y -98 ppm que corresponde a entornos Q^3 (0Al).⁷ En las muestras dioctaédricas (caolinitas) esta señal aparece a frecuencias mayores que en arcillas trioctaédricas (talco y bentonitas), como ya observaron Sanz y col.¹⁷ Además, estos autores también comprobaron que al aumentar la carga laminar de la arcilla, la frecuencia a la que resuena el Si también aumenta (talco vs. bentonitas). En la bentonita MX-80, el espectro de ^{29}Si RMN presenta además de la señal principal, una segunda señal en el rango de -115 ppm a -100 ppm debido a entornos Q^4 (mAl) de las impurezas.⁷

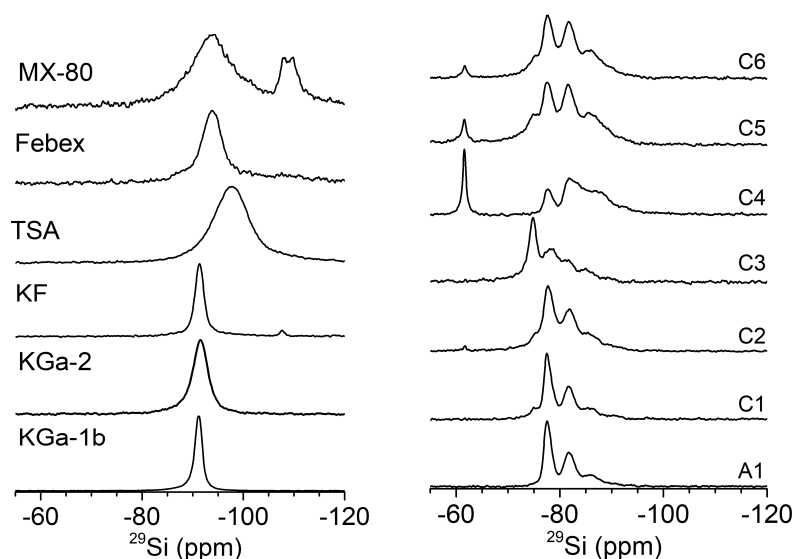


Figura 6.3.3.4. Espectros ^{29}Si RMN de las arcillas naturales (izquierda) y de la serie C (derecha).

Todas las micas sintetizadas (Figura 6.3.3.4 derecha) muestran una serie de señales principales en el rango -70 ppm a -95 ppm procedentes de la combinación de entornos Q^3 (mAl) ($3 \leq m \leq 0$) de la mica⁴ y Q^4 (4Al) de la sodalita.⁵ La distribución de intensidades de la señal de ^{29}Si (Figura 6.3.3.5) de la muestra sintetizada a partir de KGa-1b (muestra C1) es similar a la mica sintetizada a partir de óxidos (muestra A1), en cambio en el resto de micas se observa una distribución enriquecida en entornos Q^3 (mAl) ($m < 2$). Como excepción encontramos la muestra sintetizada a partir de KF (muestra C3) ya que la señal de mayor intensidad es la correspondiente a entornos Q^3 (3Al*) a -75 ppm, esta señal se puede atribuir a la violación de la regla de Lowenstein⁶ o a la presencia de Al en la capa octaédrica.

La diferencia de intensidades puede deberse a una diferencia en la distribución de Si:Al en la capa tetraédrica pero no a una disminución en la carga laminar que causaría un desplazamiento hacia frecuencias menores.¹⁸ La única excepción es la muestra sintetizada a partir de talco (muestra C4) cuyo espectro ^{29}Si RMN presenta dos grupos de señales (C4a y C4b) remarcando la presencia de una distribución inhomogénea de la carga. En los espectros de ^{29}Si RMN de las muestras sintetizadas a partir del talco (muestra C4) y de las bentonitas MX80 y FEBEX (muestras C5 y C6) se observa la señal a ca. -61,5 ppm que corresponde a la forsterita.⁴ Esta impureza también se observó por DRX (Figura 6.3.3.1).

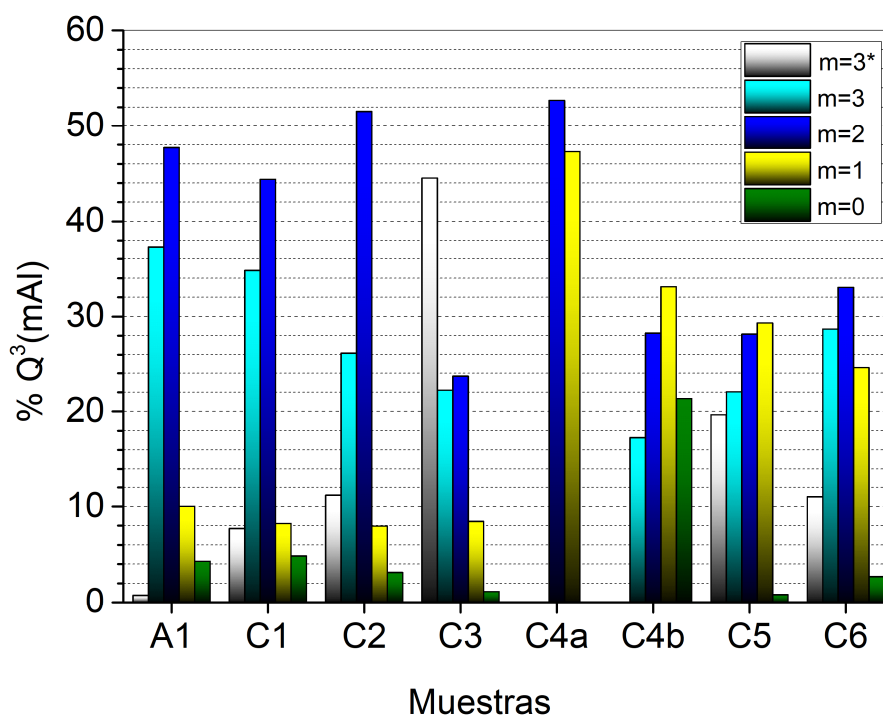


Figura 6.3.3.5. Distribución de entornos ^{29}Si RMN de la serie C comparada con la muestra A1.

En la Figura 6.3.3.6 izquierda se comparan los espectros de ^{27}Al RMN de las arcillas naturales. Todos los espectros presentan una señal principal a ca. 0 ppm debido al aluminio con coordinación octaédrica.⁷ Los espectros de las bentonitas presentan además una segunda señal en el rango 40-70 ppm debido a aluminio en coordinación tetraédrica.⁷ Esta señal se debe a la contribución de dos señales: la principal a ca. 57 ppm de entorno q^4 procedentes de impurezas y una señal muy pequeña a 65 ppm que corresponde al entorno q^3 de la esmectita.⁷ El espectro de ^{27}Al RMN del talco es similar al de las bentonitas, pero con una relación muy baja de señal/ruido con motivo del bajo contenido en aluminio. En el espectro de las muestras sintetizadas (Figura 6.3.3.6 derecha) se observa una señal principal en el rango del aluminio tetraédrico, típico de Na-M-4, además se distingue una señal estrecha superpuesta debido a sodalita en las muestras C1-C4, impureza que ya se observó en DRX (Figura 6.3.3.1).⁸

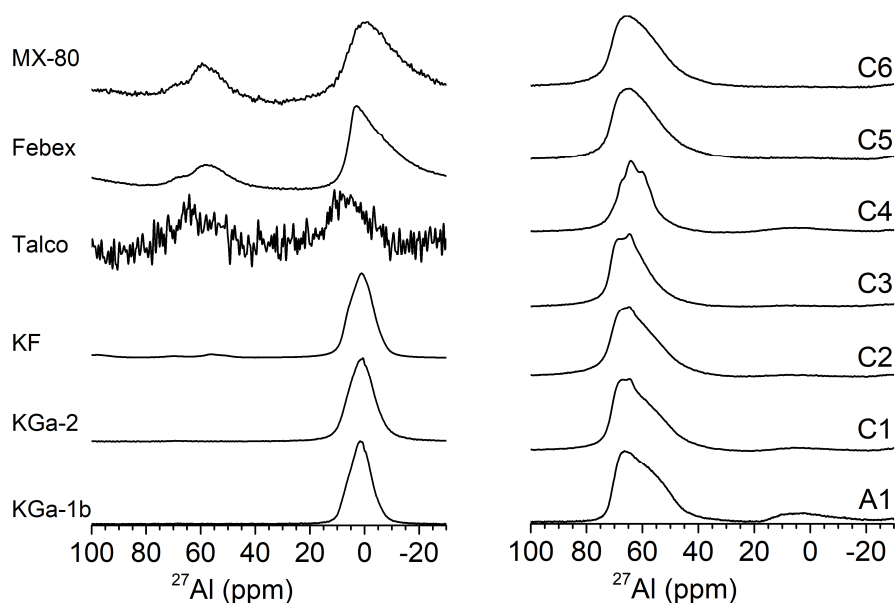


Figura 6.3.3.6. Espectros de ^{27}Al RMN de las arcillas naturales (izquierda) y de la serie C comparada con A1 (derecha).

El análisis de la estructura a corto alcance de las micas sintetizadas a partir de arcillas naturales indica que aunque se ha conseguido sintetizar Na-M-4, la pureza del producto final y la distribución de Si:Al se ve afectada por la naturaleza del precursor. Además, la facilidad de estos minerales de la arcilla para transformarse en micas de alta carga expansible depende de algunas características estructurales:

- Empaquetamiento: el empaquetamiento 1:1 es más favorable que el 2:1 (ej. caolinita vs. bentonita).
- Ocupación de la capa octaédrica: filosilicatos dioctaédricos producen mejores resultados que los trioctaédricos (ej. bentonita vs. talco).

En trabajos previos, Alba y col.¹⁹ observaron que estas características estructurales son responsables de la desestabilización de la estructura de los filosilicatos.

Para analizar el efecto que tiene en la obtención de mica la concentración de defectos en los materiales de partida se molieron mecánicamente las caolinitas KGa-1b y KGa-2 (serie D).

La molienda de las caolinitas no afectó al orden estructural de estas arcillas, las cuales muestran espectros

Tabla 6.3.3.1. Superficie externa (S_{ext}) de caolinita antes y después de la molienda.

	KGa-1b	KGa-1b (molido)	KGa-2	KGa-2 (molido)
$S_{ext} (m^2/g)$	12,1	35,4	20,4	33,4

similares de infrarrojo, ^{27}Al RMN y ^{29}Si RMN (ANEXO 6.3.9.1), pero provoca un incremento de la superficie externa (Tabla 6.3.3.1).

El diagrama de DRX de las muestras sintetizadas con las caolinitas molidas (muestras D1 y D2) son similares al de las muestras sintetizadas con caolinitas sin moler, con una disminución en las reflexiones de sodalita (Figura 6.3.3.7).

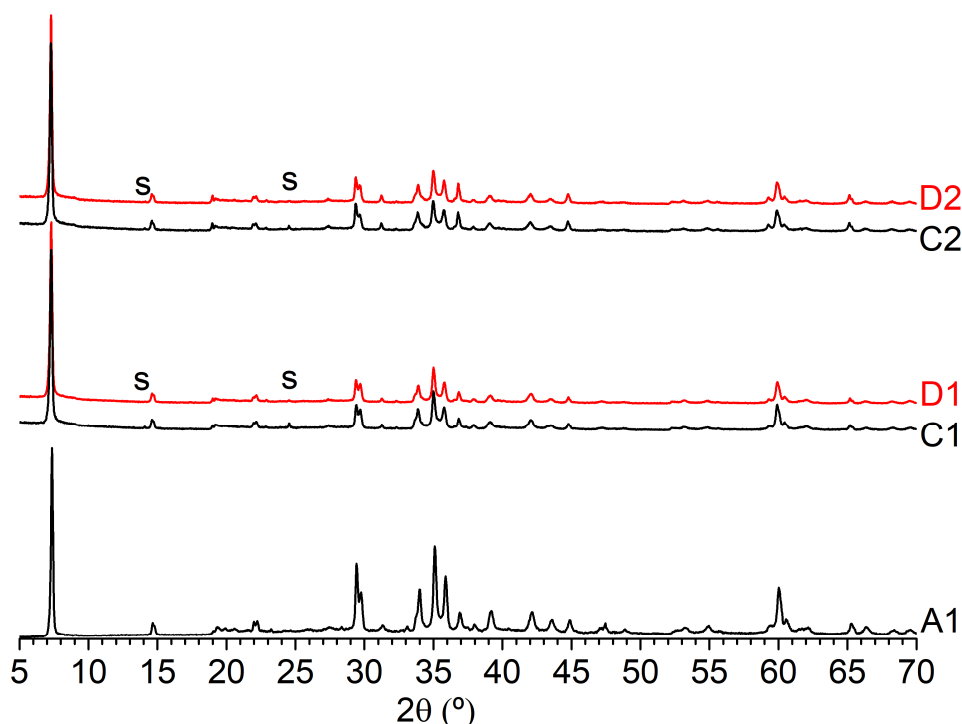


Figura 6.3.3.7. Diagrama de DRX de las series D comparadas con las muestra A1, C1 y C2. s=sodalita (PDF 72-0029).

La menor cantidad de sodalita se corrobora por la disminución de la intensidad de la señal ^{23}Na RMN de las muestras sintetizadas con caolinitas molidas (Figura 6.3.3.8 izquierda). El espectro de ^{29}Si RMN muestra el mismo conjunto de señales en el rango de -70 ppm a -90 ppm que en las muestras C1 y C2 (Figura 6.3.3.8 centro), pero se observa una disminución en entornos Q^3 (3Al) (Figura 6.3.3.9); sin embargo, la molienda no afecta al orden local del aluminio en la mica como se puede observar en el espectro de ^{27}Al RMN (Figura 6.3.3.8 derecha).

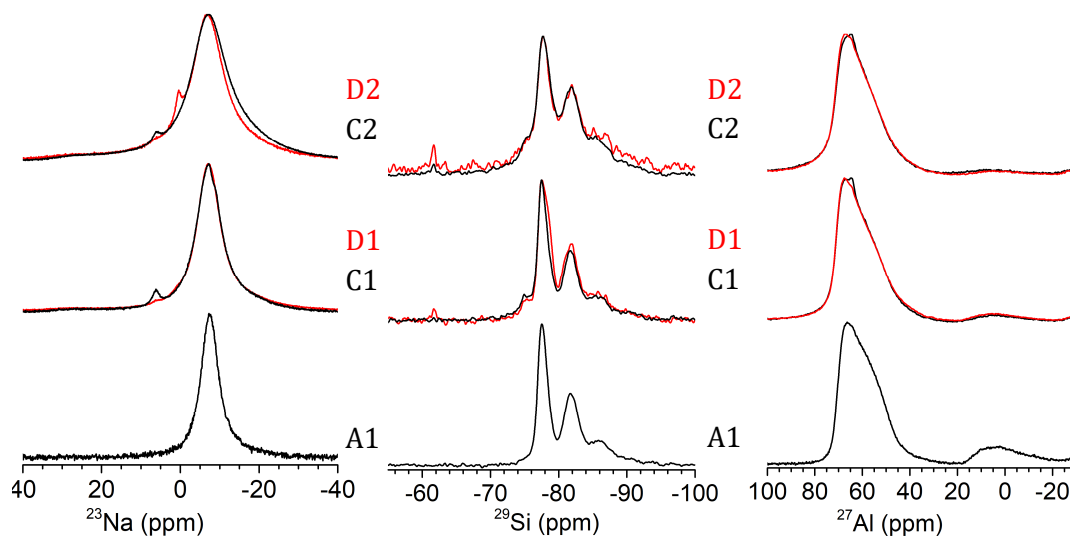


Figura 6.3.3.8. Espectro de ^{23}Na RMN (izquierda), ^{29}Si RMN (centro), ^{27}Al RMN (izquierda) de la serie B comparada con la muestra A1.

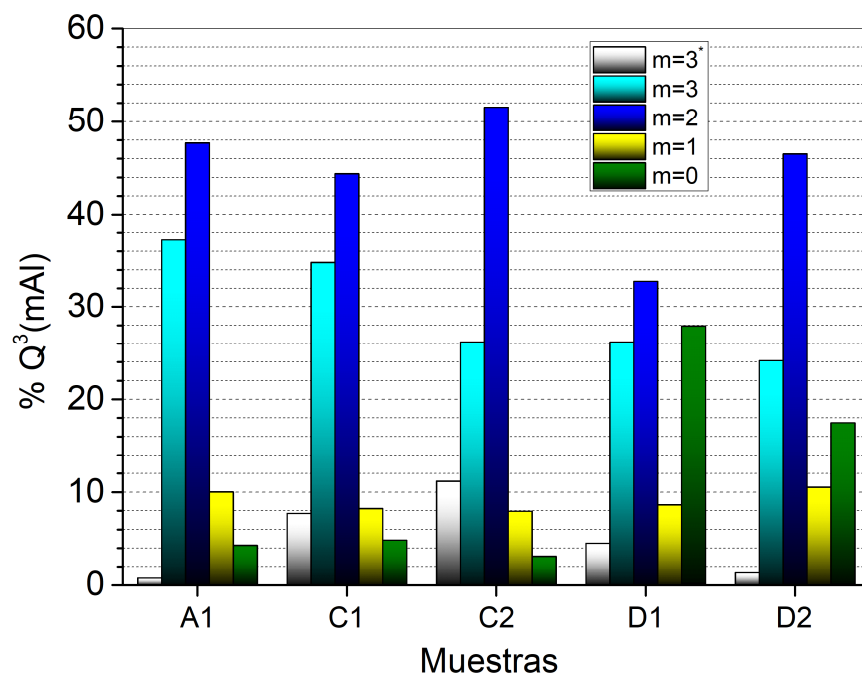


Figura 6.3.3.9. Distribución de entornos ^{29}Si RMN de la serie D comparada con las muestras A1, C1 y C2.

Los resultados muestran que un aumento en la superficie y en la concentración de defectos en las arcillas de partida produce una mica con una menor cantidad de sodalita y con una distribución de entornos de silicio diferente.

6.3.4. Efecto del pocillo

Material

En este apartado se va a analizar el efecto que tiene en la síntesis de Na-M-4 cambiar el material del que está compuesto el pocillo (serie E). Se han escogido dos materiales de menor valor económico que el platino (carburo de silicio (E1) y alúmina (E2)) y ampliamente utilizados en procesos de calentamiento a nivel industrial y experimental.

En la Figura 6.3.4.1 se muestran los difractogramas de DRX de las dos muestras de esta serie comparadas con la síntesis A1. Se observa que la síntesis en pocillo de carburo de silicio y alúmina (muestra E1 y E2 respectivamente) produce Na-M-4 hidratada⁴ y sodalita como impureza. El espectro de ^{23}Na RMN (Figura 6.3.4.2) de ambas muestras presenta una señal principal centrada a ca. -7,5 ppm, compatible con sodio interlamilar hidratado rodeado por una monocapa de agua.⁹ Además, se observa una señal a ca. 5 ppm que corresponde a sodalita⁸. Para conocer la cantidad aproximada de sodalita que presenta cada muestra se realizó la deconvolución de las señales de ^{23}Na RMN, obteniendo un 0,7 % en el caso del pocillo de SiC y 3,4% en el pocillo de Al_2O_3 .

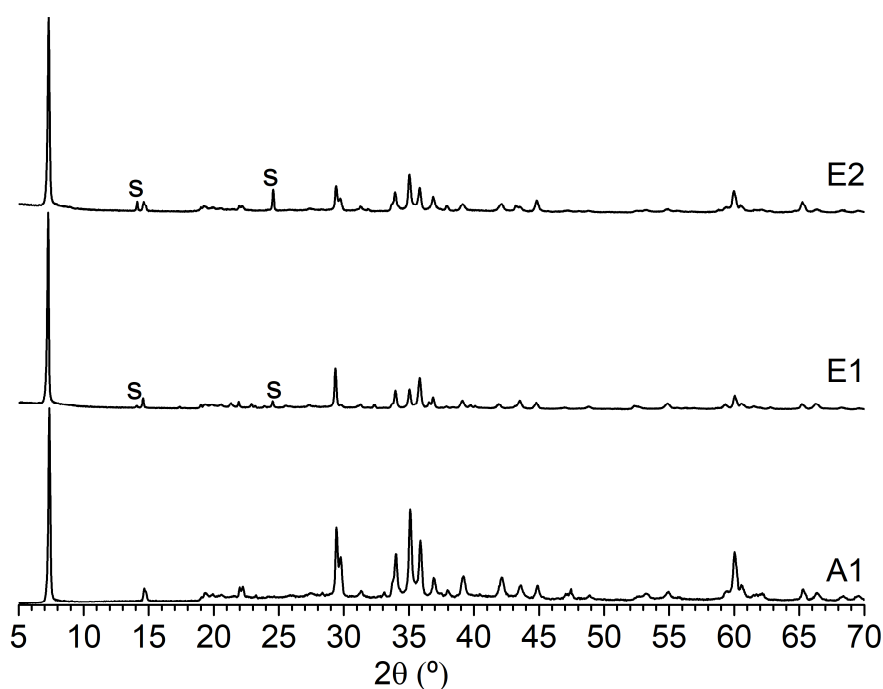


Figura 6.3.4.1. Diagrama de DRX de las series E comparadas con la muestra A1. s=sodalita (PDF 72-0029).

Para analizar la distribución de los cationes en la capa tetraédrica, las muestras se analizaron a través de espectroscopía de ^{29}Si RMN y ^{27}Al RMN (Figura 6.3.4.2). No se observan cambios en los desplazamientos químicos de las señales de ^{29}Si en las micas sintetizadas usando el pocillo de carburo de silicio (muestra E1) y de alúmina (muestra E2) con respecto a la mica sintetizada en pocillo de Pt (A1) (Figura 6.3.4.2 centro). El espectro de ^{29}Si RMN de las micas sintetizadas usando el pocillo de carburo de silicio muestra un enriquecimiento de los entornos Q^3 (mAl) con $m < 3$. Además, el espectro de esta muestra presenta una señal de forsterita a ca. -61,5 ppm.²⁰

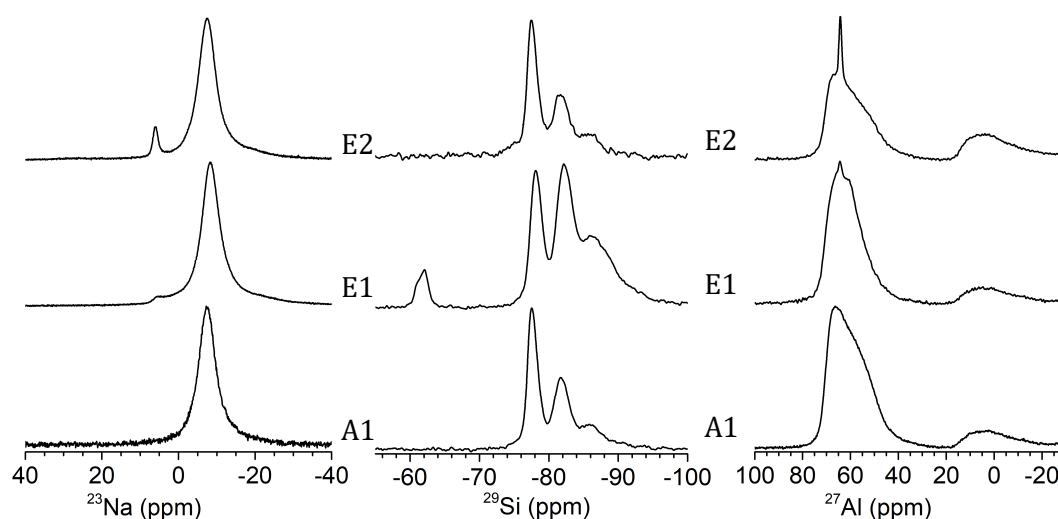


Figura 6.3.4.2. Espectro de ^{23}Na RMN (izquierda), ^{29}Si RMN (centro), ^{27}Al RMN (derecha) de la serie E comparadas con las muestra A1.

Los espectros de ^{27}Al RMN de ambas muestras (E1 y E2) presentan una señal principal centrada a ca. 65 ppm debido al aluminio en coordinación tetraédrica⁷ y una señal adicional a ca. 0 ppm que corresponde al aluminio en coordinación octaédrica,⁸ al igual que el espectro de ^{27}Al RMN de la muestra original. También se observa la señal de sodalita⁸, siendo más intensa en la muestra sintetizada en el pocillo de alúmina (muestra E2) coincidiendo con la cantidad de sodalita obtenida de la deconvolución de las señales en los espectros de ^{23}Na RMN.

El análisis de los resultados indica que es posible la síntesis de mica de alta carga expansible independientemente del material del pocillo, aunque la pureza del producto final es menor que al usar pocillo de Pt. En el caso de la síntesis en pocillo de SiC, se observa una pequeña cantidad de impureza de sodalita y forsterita. La

relación Si:Al de la sodalita es 1:1, y por tanto, no afecta a la relación Si:Al del producto final, en cambio, la proporción Si:Al en la forsterita es 1:0 y por ello, en la mica el entorno de Si con alta concentración de vecinos de Al debería estar favorecido. Sin embargo, los datos observados en los espectros de ^{29}Si RMN muestran un aumento en el número de entornos de Si Q^3 (mAl) con $m < 3$, probablemente debido a la lixiviación de Si procedente del pocillo de SiC durante la síntesis.

En la síntesis de Na-M-4 en el pocillo de alúmina, solo aparece como impureza la sodalita. Esta impureza no provoca un cambio en la relación Si:Al, como muestra el espectro de ^{29}Si RMN (Figura 6.3.4.2 centro). Alba y col.² comprobaron que cambiando el tiempo de síntesis variaba la cantidad de sodalita en la muestra final. Con el objetivo de encontrar el tiempo de síntesis óptimo en pocillos de Al_2O_3 , se realizaron una serie de síntesis a diferentes tiempos de reacción: 3 h, 7,5 h y 30 h (muestras E2-3, E2-7.5 y E2-30 respectivamente), las cuales se comparan con la síntesis realizada a 15 h (E2-15).

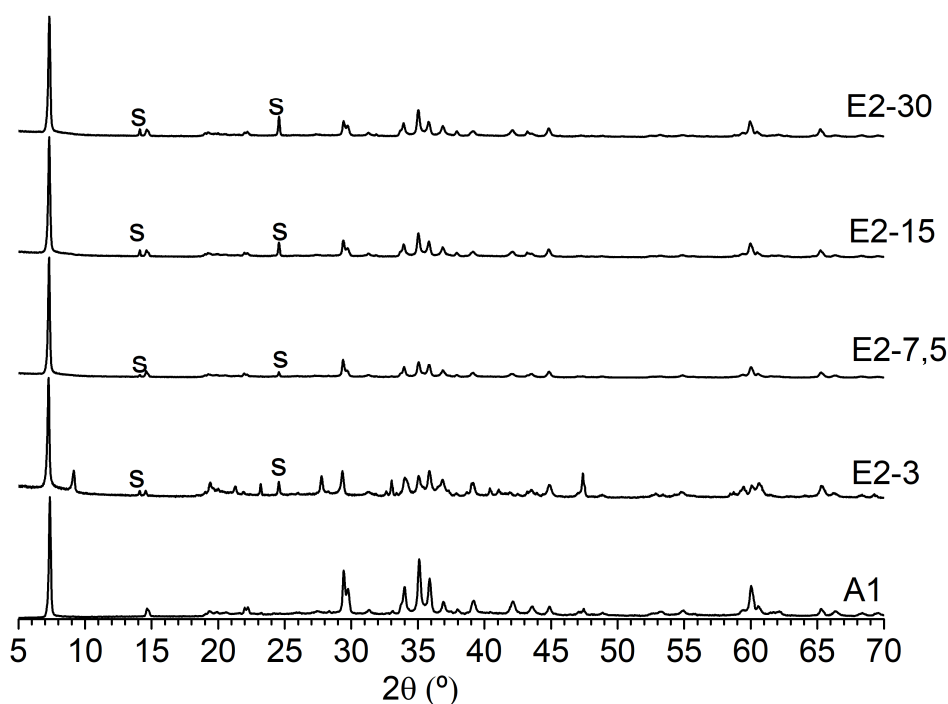


Figura 6.3.4.3. Diagrama de DRX de la series E2 comparadas con la muestra A1. s=sodalita (PDF 72-0029).

Los patrones de DRX (Figura 6.3.4.13) obtenidos concuerdan con el de Na-M-4 para todos los tiempos de reacción con una única reflexión $d_{001}=1,21$ nm que

corresponde a cationes sodio hidratados en la interlámina,² excepto en la muestra a menor tiempo (muestra E2-3) donde se observa una segunda reflexión correspondiente a $d_{001}=0,95$ nm debido al catión interlaminar deshidratado.⁴ Alba y col.² observaron que solo era posible obtener mica totalmente hidratada en pocillo de platino con tiempos de reacción mayores a 1 h; sin embargo, en la síntesis con pocillo de alúmina la mica permanece parcialmente deshidratada después de 3 h de calentamiento, esto quiere decir que el pocillo de Al_2O_3 retrasa la formación de mica hidratada. En todas las muestras, se observa además las reflexiones de sodalita, siendo su intensidad mayor al aumentar el tiempo de reacción, por lo que no se ha conseguido obtener mica pura hidratada con el pocillo de Al_2O_3 .

El espectro de ^{23}Na RMN (Figura 6.3.4.4 izquierda) muestra un pico principal a ca. -7,5 ppm compatible con el sodio interlaminar con una monocapa de agua⁹, pero en el espectro de la síntesis durante 3 h la señal muestra una asimetría a altas frecuencias, la cual corresponde a cationes sodio coordinados con los oxígenos basales de la capa tetraédrica.¹¹ Además, se observa una señal a ca. 5 ppm debido a la sodalita⁵ que contribuye al espectro en un 5,4 %, 3,4 %, 1,5 % y 2,4 % de sodio, para 30 h, 15 h, 7,5 h y 3 h, respectivamente.

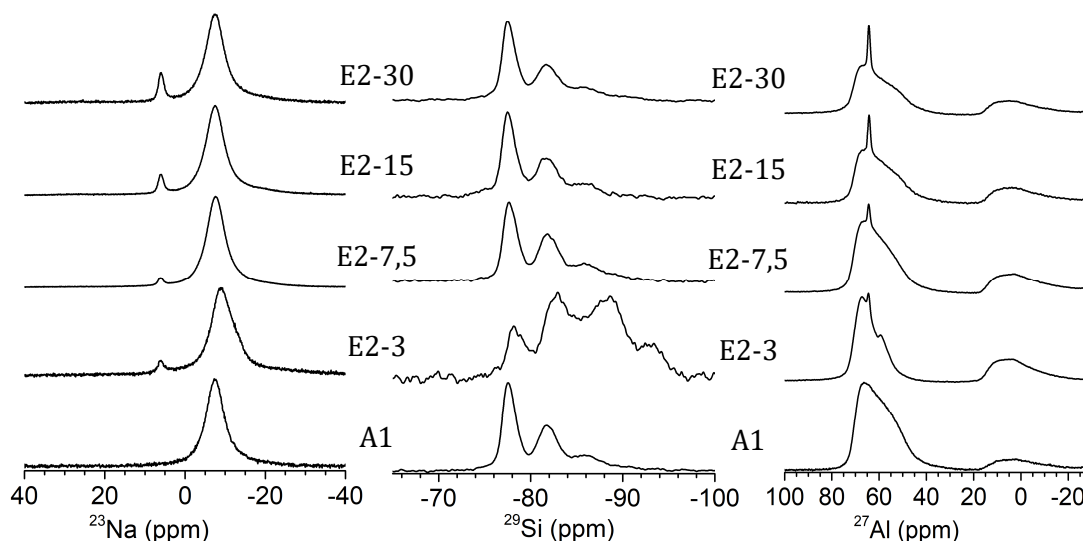


Figura 6.3.4.4. Espectro de ^{23}Na RMN (izquierda), ^{29}Si RMN (centro), ^{27}Al RMN (derecha) de la serie E2 comparadas con las muestra A1.

Los espectros de ^{29}Si RMN (Figura 6.3.4.4 centro) de las muestras sintetizadas durante 7,5 h, 15 h y 30 h muestran un conjunto de señales con un desplazamiento químico e intensidad relativa iguales a las de Na-M-4 pura (muestra A1). El espectro de la muestra con menor tiempo de síntesis (3 h) presenta el mismo

número de picos, pero con dos diferencias principales: las señales se desplazan hacia frecuencia menores y un aumento en la intensidad relativa de Q^3 (mAl) con $m < 2$. Este incremento indica que un tiempo de reacción pequeño como 3 h hace que la carga laminar de la mica sea menor a 4.⁴ La carga laminar menor y la interacción parcial de los cationes sodio interlaminares con los oxígenos basales son los responsables del desplazamiento a bajas frecuencias de las señales.²¹

El espectro de ^{27}Al RMN (Figura 6.3.4.4 derecha) de todas las muestras presentan una señal principal a ca. 65 ppm debido al aluminio en coordinación tetraédrica;⁷ también se observa una pequeña señal a 0 ppm correspondiente al aluminio con coordinación octaédrica.⁸ Todas las muestras presentan la señal superpuesta de ^{27}Al de la sodalita a 65 ppm⁸ y con intensidad compatible con los datos obtenidos del espectro de ^{23}Na RMN.

Los resultados muestras por tanto que se ha conseguido sintetizar Na-M-4 en pocillos de SiC y Al_2O_3 . Sin embargo, el pocillo de SiC lixivia Si que cambia la estequiometría de la mezcla y el tiempo de síntesis en el pocillo de alúmina debe ajustarse.

Tapadera: abierto vs. cerrado

A la temperatura a la que se realiza la síntesis, el fluoruro puede volatilizarse y afectar a la estequiometría de reacción, es por ello que se ha realizado una síntesis con el pocillo cerrado (F1).

La Figura 6.3.4.5a muestra los diagramas de DRX de las muestras sintetizadas en pocillo abierto (A1) y pocillo cerrado (F1). En ambos casos el patrón de difracción corresponde al de Na-M-4 pura e hidratada.² El espectro de ^{23}Na RMN (Figura 6.3.4.5b) indica que realizar la síntesis en un pocillo cerrado no afecta al estado de hidratación del sodio interlaminar.

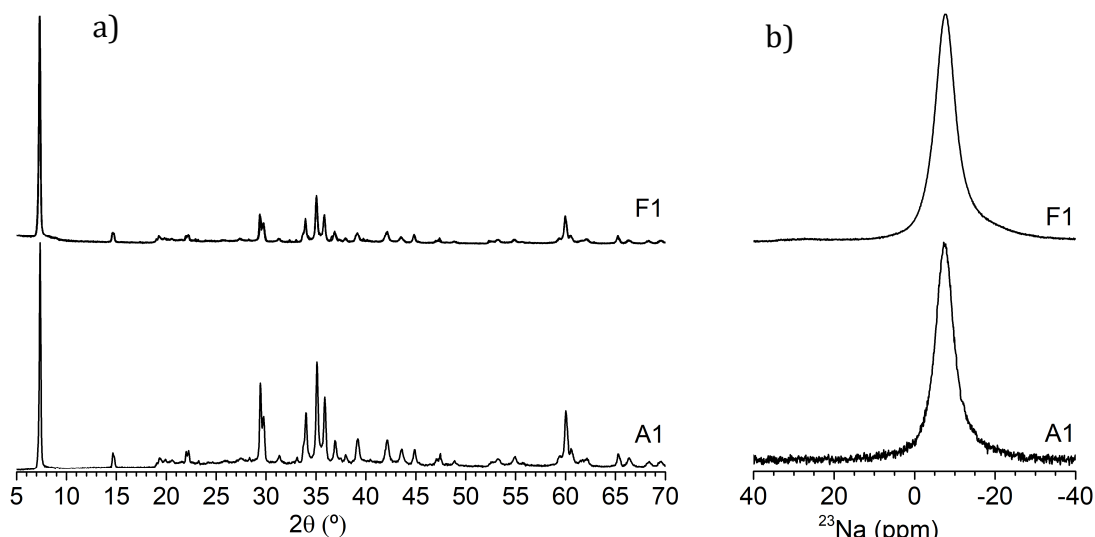


Figura 6.3.4.5. a) Diagrama de DRX de la serie F comparada con la muestra A1 y b) espectro de ^{23}Na RMN de la serie F comparada con A1.

Para comprobar si se ha producido cambios en la capa octaédrica con motivo de la pérdida de F, se realizó un análisis mediante ^{19}F RMN y ^1H RMN (Figura 6.3.4.6). El espectro ^{19}F RMN de Na-M-4 (A1) se caracteriza por tener un pico principal muy intenso a -171,6 ppm debido al fluoruro en un entorno de F-3Mg^{22} , una señal de menor intensidad centrada a -182 ppm que corresponde a un entorno F-2Mg-1Na^{23} y una señal de poca intensidad a -147,0 ppm, atribuido a fluorocomplejos $\text{AlF}_x\text{OH}_y \cdot z\text{H}_2\text{O}^{24}$. El espectro de ^{19}F RMN de la muestra F1 muestra el mismo conjunto de señales que el de la muestra de referencia (A1).

Los espectros de ^1H RMN de la muestra F1, al igual que el de la muestra A1, presenta una resonancia ancha a ca. 5 ppm del agua de hidratación del sodio interlaminar.²⁵ También se distingue en ambas muestras una pequeña señal a 1,4 ppm atribuido a

grupos hidroxilos reemplazando parcialmente al flúor estructural.²⁵

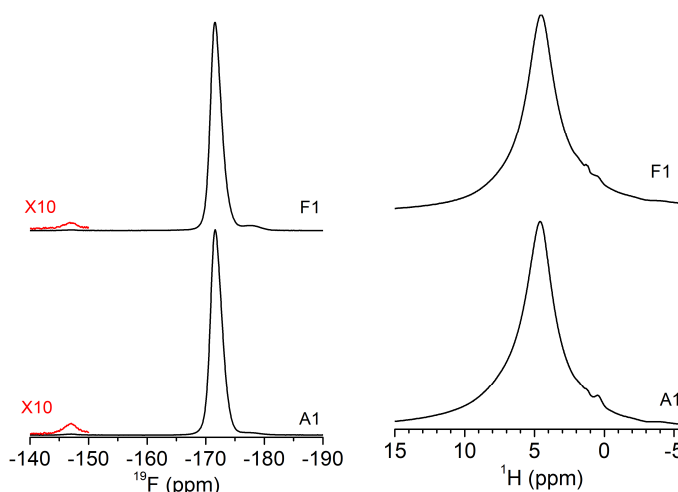


Figura 6.3.4.6. Espectro de ^{19}F RMN (izquierda) y ^1H RMN (derecha) de la serie F y A1.

Los datos obtenidos de ^{19}F y ^1H RMN indican que no hay cambios en la estructura a corto alcance en la capa octaédrica ni en el espacio interlaminar relacionados con la volatilización del F durante la síntesis.

El efecto de la volatilización parcial de los fluoruros en la estructura de las micas se analizó mediante espectroscopía ^{29}Si RMN y ^{27}Al RMN (Figura 6.3.4.7). Ambos espectros muestran entornos de Si y Al similares a Na-M-4 hidratada, siendo la proporción de entornos Q^3 (mAl) similares a la síntesis original (A1).

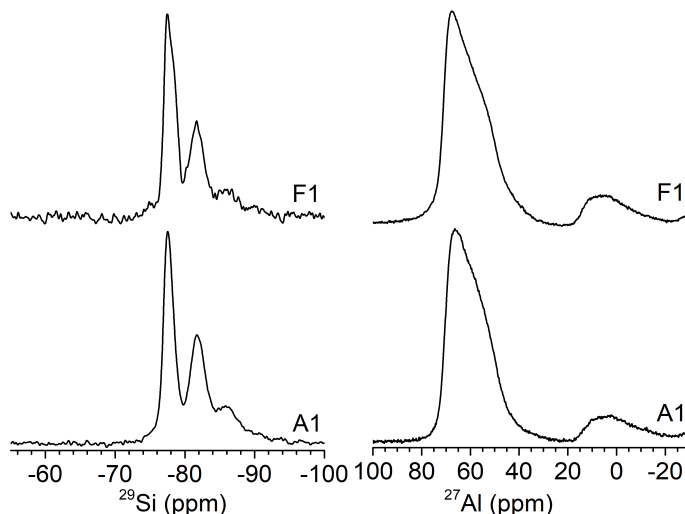


Figura 6.3.4.7. Espectro de ^{29}Si RMN (izquierda) y ^{27}Al RMN (derecha) de la serie F comparadas con las muestra A1.

En resumen, la volatilización parcial del fluoruro cuando se hace la síntesis con el pocillo abierto no afecta a la estructura de la mica a largo y corto alcance debido al exceso de fluoruro en la mezcla de partida.

6.3.5. Efecto del lavado

La escasez de agua es un grave problema global y, por tanto, para una síntesis sostenible y económica es crucial analizar la influencia de la cantidad y la calidad del agua usada en la fase final de síntesis. Con este propósito, se han realizado dos pruebas, una en la que la mica sintetizada en pocillo de platino se ha lavado con una relación de agua:sólido 5 veces menor a la empleada en la síntesis original (muestra G1) y otro en el que se ha empleado agua corriente en lugar de agua destilada (muestra G2).

Los diagramas de DRX de ambas pruebas (Figura 6.3.5.1) muestran un patrón similar a Na-M-4 original (A1), con una única reflexión 001 que corresponde a una distancia basal de 1,21 nm, lo cual indica que ni la reducción de la cantidad de agua ni la calidad de ésta afecta a la expansión de las

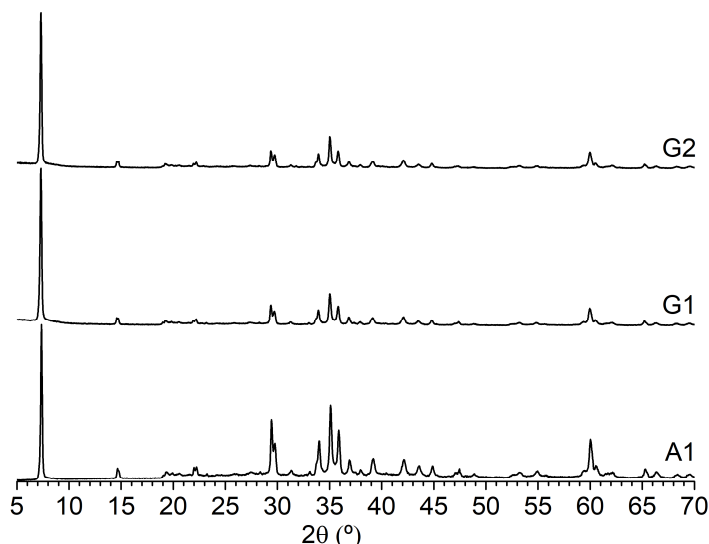


Figura 6.3.5.1. Diagrama de DRX de la serie G comparada con la muestra A1.

láminas. El espectro de ^{23}Na RMN (Figura 6.3.5.2 izquierda) muestra que en ambos casos el catión sodio tiene una esfera de coordinación similar a la muestra A1 que utilizamos como referencia. En el caso de la muestra G2 aparece un hombro a ca. 5 ppm debido a sodalita⁵ que equivale a un 0,2% del sodio. Tanto el espectro de ^{29}Si RMN como de ^{27}Al RMN (Figura 6.3.5.2 centro y derecha respectivamente) muestran los mismos grupos de señales que la muestra de referencia y a posiciones similares independientemente de la cantidad y calidad del agua de lavado.

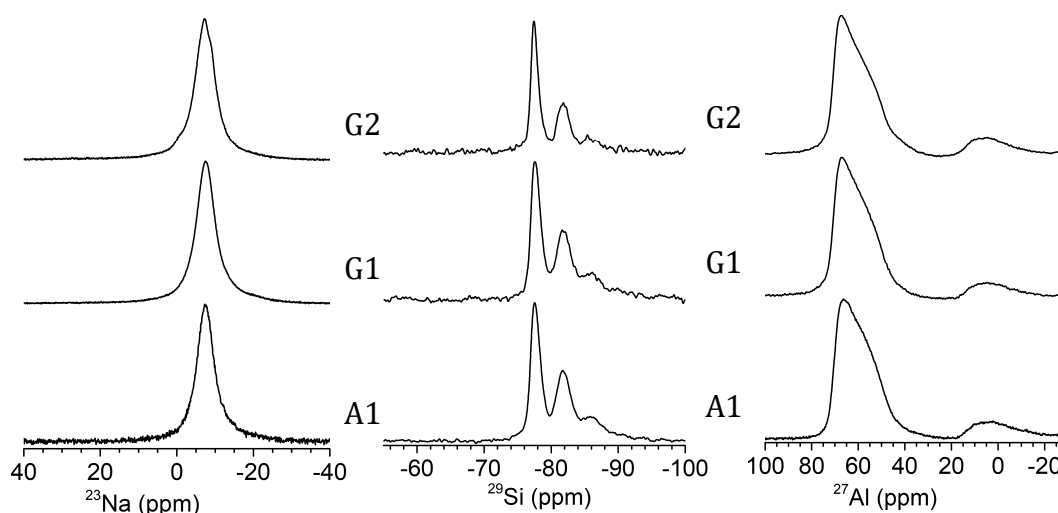


Figura 6.3.5.2. Espectro de ^{23}Na RMN (izquierda), ^{29}Si RMN (centro), ^{27}Al RMN (izquierda) de Na-M-4 original (A1), lavada con una relación agua:sólido 5:1 (G1) y lavada con agua corriente (G2).

Los resultados muestran, por tanto, que la cantidad y calidad del agua en la fase de lavado no afectan a la pureza del producto final.

6.3.6. Propuesta de síntesis masiva

Tras realizar el estudio de los efectos que produce el cambio en las variables de síntesis, se comprobó que los parámetros que afectan a la obtención de Na-M-4 son: i) el material del pocillo y ii) el tipo de arcilla natural empleada. Para la propuesta de síntesis masiva de Na-M-4 y Na-M-2 (serie H) se eligió el pocillo de Al_2O_3 porque se obtuvo Na-M-4 con una estructura a largo y corto alcance más próxima a la de la muestra original que empleando el pocillo de SiC. Entre todas las arcillas naturales empleadas, se ha elegido la bentonita FEBEX.

En la Figura 6.3.6.1 se comparan los difractogramas de Na-M-4 y Na-M-2 sintetizadas en pocillo de alúmina y con FEBEX como precursor (muestras H1 y H2, respectivamente) con sus respectivas micas obtenidas por el método original (muestra A1 y A3). En ambos casos, el patrón de difracción corresponde al de la mica sódica, con una reflexión principal 001 a 1,21 nm compatible con la presencia de sodio hidratado en el espacio interlamilar. En el caso de Na-M-2, también aparece una reflexión a valores 2θ mayores debido a mica deshidratada.⁴ En ambas micas, se observan reflexiones correspondientes a la sodalita y forsterita.

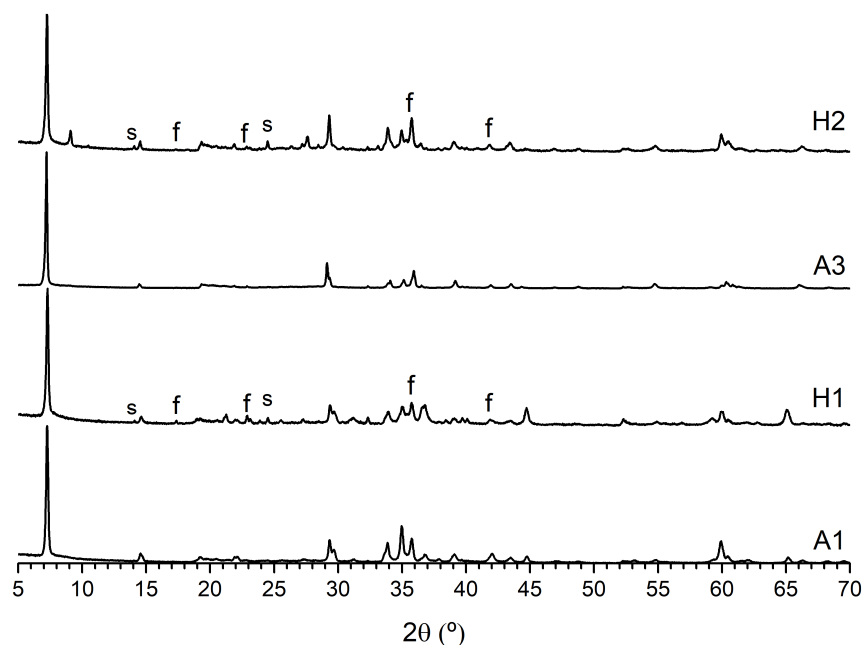


Figura 6.3.6.1. Diagrama de DRX de la serie H comparadas con las muestras A1 y A3. s=sodalita (PDF 72-0029) y f=forsterita (PDF 00-4-768),

Para comprobar el estado de hidratación de los cationes sodio en el espacio interlamilar, las muestras se analizaron por ^{23}Na RMN. El espectro de ^{23}Na RMN de

ambas muestras (Figura 6.3.6.2) se caracteriza por una señal centrada en -10 ppm debido al sodio hidratado con un hombro a frecuencia menores debido a un menor estado de hidratación de la mica. La señal del sodio hidratado es más ancha que en las micas originales indicando la presencia de distintos estados de hidratación del sodio interlaminar. También se observa una señal a ca. 10 ppm correspondiente a la sodalita que ya se observó en los diagramas de DRX.

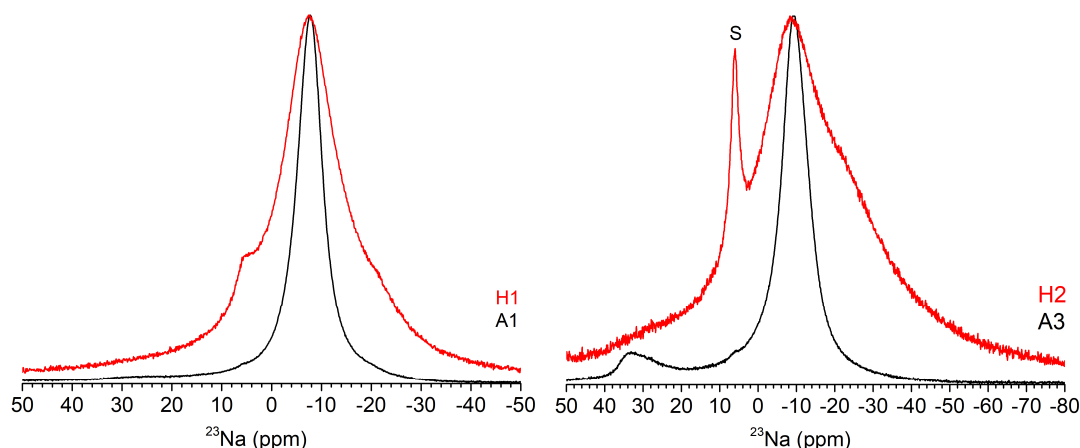


Figura 6.3.6.2. Espectro de ^{23}Na RMN de la serie H comparadas con las muestras A1 y A3.

Para estudiar las posibles variaciones en la estructura a corto alcance entre las micas originales y las sintetizadas por el método de síntesis masiva, las muestras se analizaron por ^{19}F , ^{27}Al y ^{29}Si RMN.

Los espectros de ^{19}F RMN (Figura 6.3.6.3) muestran que las micas sintetizadas por el método de síntesis masiva solo tienen un entorno de flúor (F-3Mg), es decir, no se observa la presencia de entornos F-2Mg-1Na. Además, la señal es más ancha que en la mica original indicando que hay a un mayor número de entornos diferentes debido a las impurezas presentes en la arcilla FEBEX.

El espectro de ^{29}Si RMN de Na-M-4 (Figura 6.3.6.4) obtenido por el método propuesto de síntesis masiva muestra un enriquecimiento en entornos Q^3 (mAl) con $m < 3$, lo que indica que la mica resultante tiene una distribución de

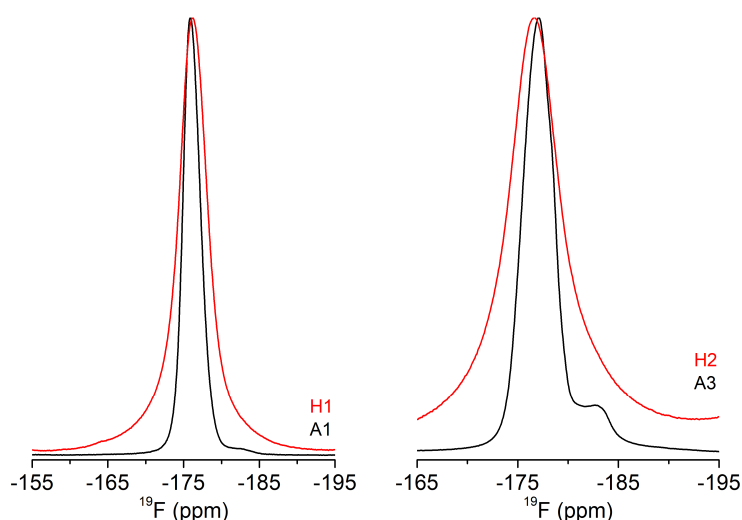


Figura 6.3.6.4. Espectro de ^{19}F RMN de la serie H comparadas con las muestras A1 y A3.

entornos de silicio diferente a la original. Esto no produce un cambio en la carga laminar ya que no se observa cambios en el desplazamiento químico de las señales. Por el contrario, el espectro de Na-M-2 obtenida a partir de FEBEX y en un pocillo de alúmina presenta un enriquecimiento en entornos con $m > 3$. En ambas micas se observa la presencia de forsterita, siendo mucho mayor en el caso de la muestra H1.

El espectro de ^{27}Al RMN de la Na-M-4 (Figura 6.3.6.5) sintetizada con FEBEX y en pocillo de alúmina (H1) muestra una señal principal a ca. 65 ppm debido al aluminio con coordinación tetraédrica. También se observa una señal superpuesta correspondiente a la sodalita como se observó por DRX.⁸ La señal del aluminio con coordinación octaédrica (ca. 0 ppm) es de menor intensidad que en la mica original. En el caso de la síntesis de Na-M-2, el espectro de ^{27}Al RMN de la muestra obtenida por el método de síntesis sostenible es similar al de la mica sintetizada por el método original.

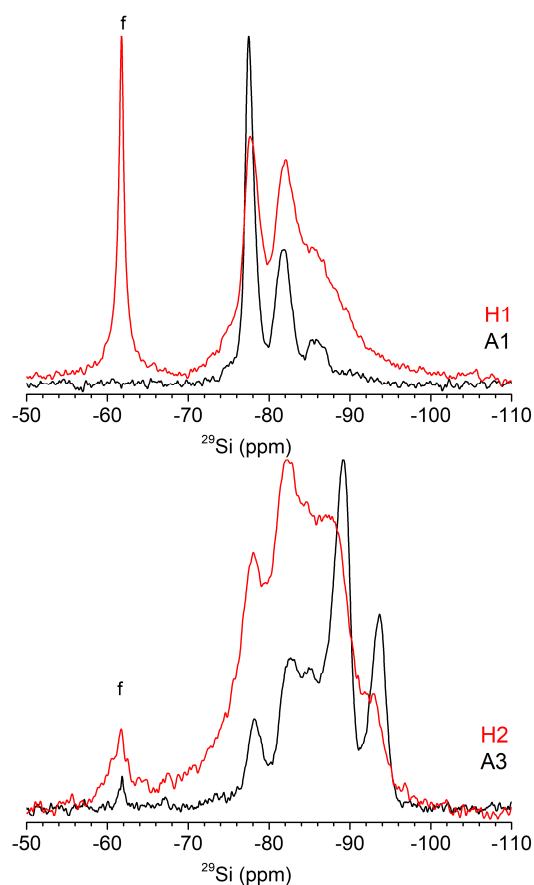


Figura 6.3.6.3. Espectro de ^{29}Si RMN de la serie H comparadas con las muestras A1 y A3.

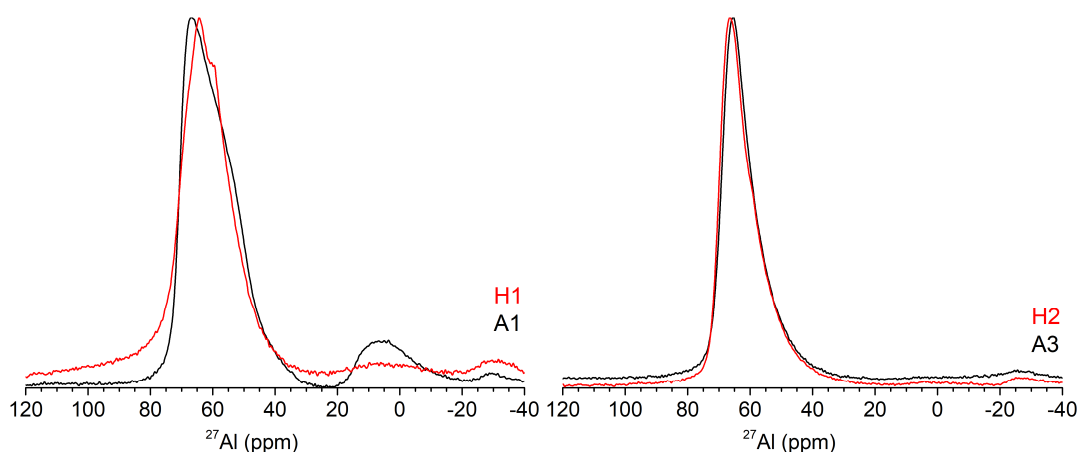


Figura 6.3.6.5. Espectro de ^{27}Al RMN de la serie H comparadas con las muestras A1 y A3.

Los resultados obtenidos indican que se ha obtenido tanto Na-M-4 como Na-M-2 a partir de bentonita FEBEX y en un pocillo de alúmina, aunque ambas muestras poseen impurezas de forsterita y sodalita y por tanto este procedimiento es un mecanismo eficaz para conseguir una síntesis económica y trasladable al sector industrial.

6.3.7. Conclusiones

El análisis de todos los parámetros que controlan la síntesis de estas micas de alta carga expansibles ha permitido arrojar luz sobre los principales factores que influyen en el diseño del producto final.

Una deficiencia por debajo del 10 % de aluminio y magnesio en la mezcla no afecta en la formación de Na-M-4, aunque se forma una pequeña cantidad de sodalita. Además, la molienda de la mezcla empleando un molino orbital de bolas o un mortero de ágata no afecta al producto final. Sin embargo, el uso del molino de bola permite la síntesis de una cantidad mayor de mica.

La síntesis de Na-M-4 se ha conseguido utilizando como precursores una variedad de arcillas naturales, aunque el grado de pureza de la mica depende de la naturaleza de estas arcillas. La molienda de las arcillas naturales favorece la formación de entornos Q^3 (3Al), lo que provoca un aumento de la carga laminar y por tanto su CEC.

El uso de pocillos más económicos como carburo de silicio y alúmina permite la síntesis de Na-M-4, aunque el tiempo de síntesis debe ajustarse debido a la diferente conductividad térmica del material.

La calidad y cantidad de agua no es un factor crucial para obtener Na-M-4 pura e hidratada, lo cual implica que es posible una síntesis respetuosa con el medioambiente.

Se ha conseguido realizar la síntesis tanto de Na-M-2 como Na-M-4 a partir de arcillas naturales y empleando un pocillo de alúmina, abriendo el camino de su posible industrialización.

Los cambios en los parámetros de síntesis no afectan al orden a largo alcance de ambas micas. Sin embargo, se forma sodalita y forsterita como impureza y en el caso de Na-M-2, parte de la mica obtenida está colapsada. El análisis a corto alcance de las muestras indica que la composición de la laminas si difiere de las obtenidas por el método tradicional produciendo variación en la carga laminar de las micas.

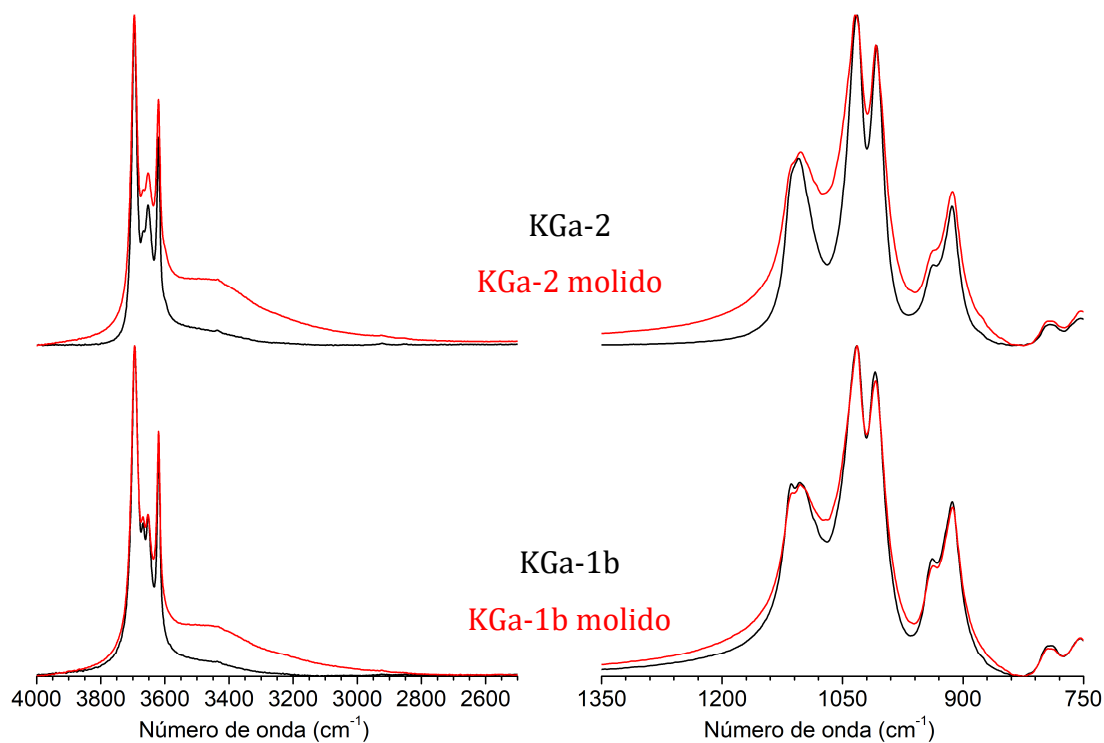
6.3.8. Bibliografía

1. Naranjo, M.; Castro, M. A.; Cota, A.; Osuna, F. J.; Pavon, E.; Alba, M. D., Synthesis temperature effect on Na-Mica-4 crystallinity and heteroatom distribution. *Microporous Mesoporous Mat.* **2015**, *204*, 282-288.
2. Alba, M. D.; Castro, M. A.; Naranjo, M.; Orta, M. M.; Pavon, E.; Pazos, M. C., Evolution of Phases and Al-Si Distribution during Na-4-Mica Synthesis. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (41), 20084-20090.
3. Naranjo, M. Síntesis y reactividad de silicatos laminares de alta carga. . Universidad de Sevilla, 2010.
4. Alba, M. D.; Castro, M. A.; Naranjo, M.; Pavon, E., Hydrothermal reactivity of Na-n-micas (n=2, 3, 4). *Chem. Mat.* **2006**, *18* (12), 2867-2872.
5. Johnson, G. M.; Mead, P. J.; Dann, S. E.; Weller, M. T., Multinuclear MAS NMR studies of sodalitic framework materials. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (7), 1454-1463.
6. Pavon, E.; Osuna, F. J.; Alba, M. D.; Delevoye, L., Direct evidence of Lowenstein's rule violation in swelling high-charge micas. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (53), 6984-6986.
7. Engelhardt, G.; Michel, D., High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites. *John Wiley & Sons: New York*, **1987**.
8. Naranjo, M.; Castro, M. A.; Cota, A.; Pavon, E.; Pazos, M. C.; Alba, M. D., A new route of synthesis of Na-Mica-4 from sodalite. *Microporous Mesoporous Mat.* **2014**, *186*, 176-180.
9. Laperche, V.; Lambert, J. F.; Prost, R.; Fripiat, J. J., High-resolution solid-state nmr of exchangeable cations in the interlayer surface of a swelling mica ^{23}Na , ^{111}Cd , and ^{133}Cs vermiculites. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94* (25), 8821-8831.
10. Bell, R. G.; Jackson, R. A.; Catlow, C. R. A., Lowenstein rule in zeolite-A - a computational study. *Zeolites* **1992**, *12* (7), 870-871.
11. Casal, B.; Aranda, P.; Sanz, J.; Ruizhitzky, E., Interlayer adsorption of macrocyclic-compounds (crown-ethers and cryptands) in 2/1 phyllosilicates. 2. Structural features. *Clay Min.* **1994**, *29* (2), 191-203.
12. Avgutinik, A. I., Cerámica. *Reverte*: **1983**.
13. Palaniandy, S.; Azizli, K. A. M., Mechanochemical effects on talc during fine grinding process in a jet mill. *Int. J. Miner. Process.* **2009**, *92* (1-2), 22-33.
14. Liu, Z. R.; Uddin, M. A.; Sun, Z. X., FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu(II)-loaded Na-bentonite. *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.* **2011**, *79* (5), 1013-1016.
15. Gates, W. P.; Klopprodge, J. T.; Madejová, J.; Bergaya, F., Infrared and Raman spectroscopies of clay minerals. *Elsevier: Netherlands*, **2017**; Vol. 8.
16. Frost, R. L.; Vasallo, A. M., The dehydroxylation of the kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy. *Clays and Clay Minerals* **1996**, *44* (5), 635-651.
17. Sanz, J.; Serratosa, J. M., Si-29 and Al-27 high-resolution MAS-NMR spectra of phyllosilicates. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106* (17), 4790-4793.
18. Weiss, C. A.; Altaner, S. P.; Kirkpatrick, R. J., High-resolution ^{29}Si NMR-spectroscopy of 2:1 layer silicates - correlations among chemical-shift, structural distortions, and chemical variations. *Am. Miner.* **1987**, *72* (9-10), 935-942.

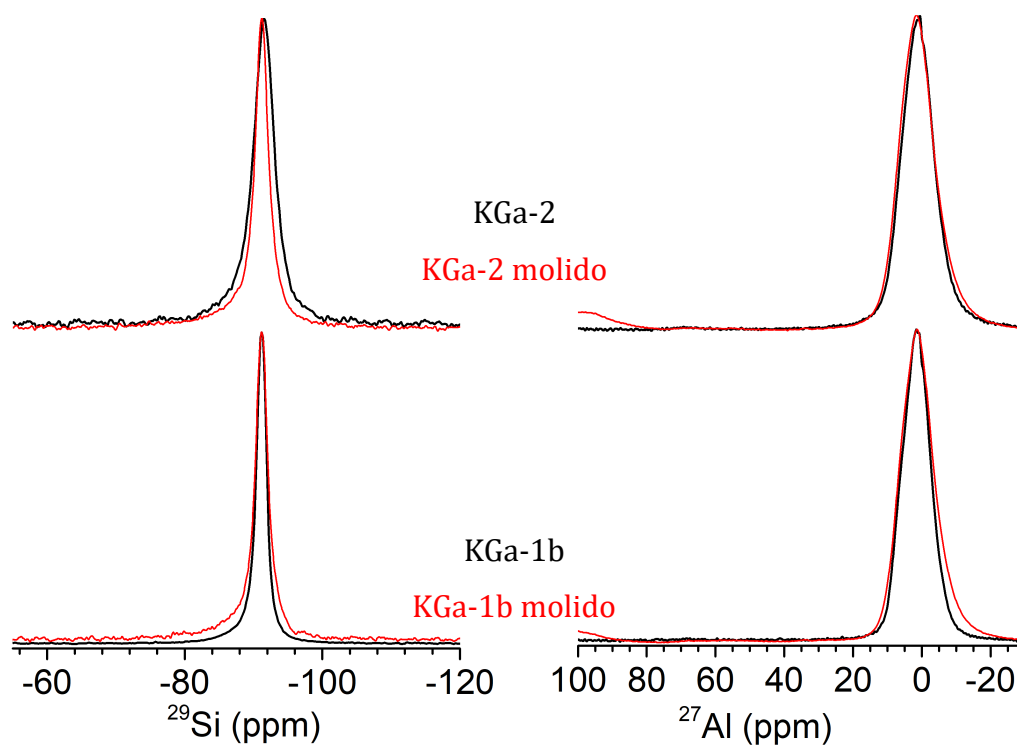
19. Alba, M. D.; Castro, M. A.; Chain, P.; Orta, M. M.; Pazos, M. C.; Pavon, E., Hydrothermal stability of layered silicates in neutral and acidic media: effect on engineered-barrier safety. *Clay Clay Min.* **2010**, *58* (4), 501-514.
20. Thompson, J. G.; Withers, R. L.; Whittaker, A. K.; Traill, R. M.; Fitz Gerald, J. D., A reinvestigation of low-carnegieite by XRD, NMR and TEM. *J. Solid State Chem.* **1993**, *104* (1), 59-73.
21. Pavon, E.; Castro, M. A.; Cota, A.; Osuna, F. J.; Pazos, M. C.; Alba, M. D., Interaction of Hydrated Cations with Mica-n (n=2, 3 and 4) Surface. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (4), 2115-2121.
22. Reinholdt, M.; Mieke-Brendle, J.; Delmotte, L.; Le Dred, R.; Tuilier, M. H., Synthesis and characterization of montmorillonite-type phyllosilicates in a fluoride medium. *Clay Min.* **2005**, *40* (2), 177-190.
23. Cattaneo, A. S.; Bracco, S.; Comotti, A.; Galimberti, M.; Sozzani, P.; Eckert, H., Structural Characterization of Pristine and Modified Fluoromica Using Multinuclear Solid-State NMR. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 12517-12529.
24. Huve, L.; Delmotte, L.; Martin, P.; Ledred, R.; Baron, J.; Saehr, D., ¹⁹F MAS-NMR Study of structural fluorine in some natural and synthetic 2/1 layer silicates. *Clay Clay Min.* **1992**, *40* (2), 186-191.
25. Alba, M. D.; Becerro, A. I.; Castro, M. A.; Perdigon, A. C.; Trillo, J. M., Inherent acidity of aqua metal ions in solids: An assay in layered aluminosilicates. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (17), 3996-4001.

6.3.9. ANEXOS

ANEXO 6.3.9.1. Espectro de IR-FT y de ^{29}Si y ^{27}Al RMN de KGa-1b y KGa-2 antes y después de la molienda.



1. Espectro IR-FT de KGa-1b y KGa-2 antes y después de la molienda



2. Espectro ^{29}Si y ^{27}Al RMN de KGa-1b y KGa-2 antes y después de la molienda.

7. CONCLUSIONES FINALES

El conjunto de resultados presentados en esta Tesis Doctoral permite alcanzar las siguientes conclusiones:

1. Se ha conseguido una funcionalización de diseño de las micas sintéticas de alta carga expansibles siendo más efectiva en Na-M-2 que en Na-M-4, que compensa parte de la carga laminar con Na^+ y protones. Ambas micas presentan una mayor concentración de grupos tioles que las arcillas naturales.
2. Se ha conseguido obtener Na-M-2 y Na-M-4 con un método de síntesis más sostenible y viable para su escalado a planta prepiloto.
3. Las micas sintéticas pueden intercambiar los cationes Na^+ por cationes de metal pesado a pesar de la alta carga laminar, siendo más eficiente cuando la carga laminar es menor. La estructura de las micas se mantuvo durante la reacción de intercambio, lo que indica que el intercambio puede ser reversible.
4. En general, la funcionalización de las micas disminuye la cantidad de metal pesado adsorbido. A excepción de la funcionalización con MEA donde se observa un aumento en la cantidad de Hg^{2+} adsorbido.
5. El mejor adsorbente para el Pb^{2+} y Cd^{2+} es Na-M-2 y en el caso del Hg^{2+} el mejor adsorbente es MEA-M-2.
6. Las micas sódicas, en las que la adsorción se produce principalmente por intercambio catiónico, poseen una superficie energéticamente heterogénea para la adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} , siendo una adsorción cooperativa (isoterma tipo S).
7. La presencia de grupos tioles en la mica proporciona una superficie energéticamente homogénea para la adsorción de Hg^{2+} . En las micas con MEA se produce adsorción en sitios específicos siendo la isoterma tipo L.
8. La adsorción conjunta de metales pesados tiene un carácter competitivo que disminuye la cantidad de metal adsorbida. El orden de selectividad de adsorción no se ve afectado por la presencia de otros cationes de metal pesado ni por la funcionalización, pero la presencia de grupos tioles aumenta la proporción de Hg^{2+} adsorbido.
9. En general, se adsorbe una mayor cantidad de Hg^{2+} que de Pb^{2+} , y una cantidad mayor de Pb^{2+} que de Cd^{2+} .

8. DIFUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Durante la realización de esta Tesis Doctoral se han llevado a cabo actividades de difusión de los resultados en revistas indexadas en el SCI y en congresos nacionales e internacionales, como se detalla a continuación:

Publicaciones en revistas científicas:

Publicaciones directamente relacionadas con el tema de la tesis:

- “Design Swelling Micas: Insights on Heavy Metals Cation Exchange Reaction”. **F. J. Osuna**, A. Cota, E. Pavón, M. D. Alba. Applied Clay Science, 182 (2019). DOI:10.1016/j.clay.2019.105298.
- “Influence of framework and interlayer on the colloidal stability of design swelling high-charged micas”. **F. J. Osuna**, A. Cota, M. A. Fernández, E. Pavón, R. M. Torres Sánchez, M. D. Alba. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 561 (2019) 32-38.
- “A comprehensive and in-depth analysis of the synthesis of advanced adsorbent materials”. **F. J. Osuna**, A. Cota, E. Pavón, M. D. Alba. Journal of Cleaner Production, 194 (2018) 665-672.

Publicaciones no directamente relacionadas con el tema de la tesis:

- “Bionanocomposites based on chitosan intercalation in designed swelling high-charged micas”. M. D. Alba, A. Cota, **F. J. Osuna**, E. Pavón, A. C. Perdigón, F. Raffin. Scientific reports, 9 (2019) 1-9.
- “Heteroatom framework distribution and layer charge of sodium Taeniolite”. A. C. Perdigón, C. Pesquera, A. Cota, **F. J. Osuna**, E. Pavón, M. D. Alba. Applied Clay Science, 158 (2018) 246-251.
- “Cesium adsorption isotherm on swelling high-charged micas from aqueous solutions: Effect of temperature”. **F. J. Osuna**, A. Cota, E. Pavón, M. C. Pazos, M. D. Alba. American Mineralogist, 103 (2018) 623-628.
- “Effect of the crystal chemistry on the hydration mechanism of swelling micas”. E. Pavón, M. D. Alba, M. A. Castro, A. Cota, **F. J. Osuna**, M. C. Pazos. Geochimica et Cosmochimica Acta, 217 (2017) 231-239.
- “Cs⁺ immobilization by designed micaceous adsorbent under subcritical conditions”. **F. J. Osuna**, A. Cota, E. Pavón, M. C. Pazos, M. D. Alba. Applied Clay Science 143 (2017) 293-299.
- “Influence of temperature and time on the Eu³⁺ reaction with synthetic Na-Mica-n (n = 2 and 4)” M. J. García-Jiménez, A. Cota, **F. J. Osuna**, E. Pavón, M. D. Alba. Chemical Engineering Journal 284 (2016) 1174-1183.
- “Self-assembling of tetradecylammonium chain on swelling high charge micas (Na-Mica-3 and Na-Mica-2): effect of alkylammonium concentration and mica layer charge” M. C. Pazos, A. Cota, **F. J. Osuna**, E. Pavón and M. D. Alba. Langmuir, 31, (2015) 4394-4401.
- “Impact of hydrothermal treatment of FEBEX and MX80 bentonites in water, HNO₃ and Lu(NO₃)₃ media: Implications for radioactive waste control” **F. J.**

Osuna, P. Chain, A. Cota, E. Pavón, M. D. Alba. Applied Clay Science 118 (2015) 48–55.

Comunicaciones en congresos nacionales e internacionales

Comunicación de resultados directamente relacionados con el tema de la tesis

- “Funcionalización superficial de adsorbentes de diseño para la gestión medioambiental”. Póster. F. J. Osuna, A. Cota, E. Pavón, M. D. Alba. 33º Congreso Latinoamericano de Química (33-CLAQ)-X Congreso de Ciencias Químicas, Tecnología e Innovación (QUIMICACUBA’2018). La Habana, Cuba. 09/10/2018-12/10/2018.
- “Síntesis sostenibles de materiales adsorbentes de diseño para gestiones medioambientales”. Comunicación oral. M. D. Alba, A. Cota, F. J. Osuna, E. Pavón. 33º Congreso Latinoamericano de Química (33-CLAQ)-X Congreso de Ciencias Químicas, Tecnología e Innovación (QUIMICACUBA’2018). Sociedad Cubana de Química. La Habana, Cuba. 09/10/2018-12/10/2018.
- “Micas de diseño para la adsorción de metales pesados”. Póster. Francisco J. Osuna, Agustín Cota, Esperanza Pavón, María D. Alba. XXIV Reunión de la Sociedad Española de Arcillas. Sevilla, Andalucía, España. 13/11/2015-13/11/2015.

Comunicación de resultados no directamente relacionados con el tema de la tesis

- “Al/Fe pillared from synthetic high charged Na-2-mica”. Póster. J. R. Chaparro; M. C. Pazos; L. D. Ruiz; E. Pavón; M.D. Alba; A. Cota; **F.J. Osuna**. 55th annual meeting the clay minerals society. Illinois, Estados Unidos de América. 11/06/2018-14/06/2018. Universiti of Illinois.
- “Cesium immobilization by designed micaceous adsorbent under subcritical conditions”. M. D. Alba, A. Cota, **F. J. Osuna**, E. Pavón, M. Carolina Pazos. Clay Conferences 2017. Davos, Suiza. 24/09/2017-27/09/2017.
- “Chemical processes of designed clays for anionic radioactive waste management”. **F. J. Osuna**, A. Cota, E. Pavón, M. D. Alba. Clay Conferences 2017. Davos, Suiza. 24/09/2017-27/09/2017.
- “Organoclay nanocomposites for sustainable management of toxic waste compounds”. Póster. E. Pavón, M. Escudey, F. Albornoz, A. Cota, **F. J. Osuna**, M. D. Alba. EMN Meeting on Soft Materials 2017. Viena, Austria. 18/06/2017-22/06/2017.
- “Funcionalización superficial de micas de diseño para la adsorción de metales pesados”. Conferencia en calidad de conferenciante invitado. XI Encuentro Facultad de Ciencias-UPTC. III Encuentro Nacional “La Ciencia para el desarrollo sostenible”. Boyacá, Colombia. 05/10/2016-07/10/2016. Universidad de Pedagogía y Tecnología de Colombia.

